COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-DEUXIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1976

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1976

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une nouvelle mesure des abondances naturelles des isotopes du titane.* Note (*) de M. **Michel Guymont**, présentée par M. Paul Laffitte.

De nouvelles abondances isotopiques du titane ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de masse « MS-5 ».

Le titane comporte cinq isotopes de masses atomiques respectives 46, 47, 48, 49, 50 u. m. a Les abondances sont du même ordre de grandeur (5 à 8 p. cent) sauf l'isotope ^{48}Ti qui est de loin le plus abondant (environ 74 p. cent).

Les nombres de masse de ces isotopes ne coïncident avec ceux d'aucun autre élément naturel, ce qui évite toute correction sur les spectres concernant les éléments de nombre de masse proche (Ca, V, Cr).

TABLEAU I

	Nombre de masse	46	47	48	49	50
Abondances isotopiques (%)	1re série	7,982	7,285	73,978	5,451	5,304
	2e série	8,031	7,318	73,872	5,464	5,315
	3e série	8,031	7,302	73,971	5,430	5,267
	4e série	8,003	7,297	73,980	5,434	5,286
	5e série	8,030	7,314	73,907	5,452	5,298
	6e série	8,031	7,311	73,955	5,424	5,279

Les mesures ont été effectuées au service des isotopes stables (Département de Physico-chimie) du C.E.N. de Saclay, sur un spectromètre de masse de type « MS-5 » sous une tension accélératrice de 6 kV, sans multiplicateur d'électrons (gain = 1) afin d'éviter une correction souvent empirique (et d'ailleurs discutable) [(1), (2), (3)].

Le titane a été déposé de la façon suivante : une suspension aqueuse de TiO_2, légèrement peptisée par quelques gouttes d'une solution diluée de HCl, était déposée sur un des filaments de tantale d'un pied de source comportant trois filaments : un filament central (en rhénium) et deux filaments latéraux (en tantale). Le filament était ensuite chauffé par effet Joule par un courant de 2 A. Il s'est avéré que c'est ce type de pied de source qui fournissait les spectres les plus utilisables. Des pieds de source à trois filaments dont deux en rhénium et un en tantale ont été également essayés et ont donnés des spectres moins contrastés.

Au cours de chaque expérience, on a enregistré un spectre. Six séries de spectres ont été réalisées : première série (14 pics par isotope), deuxième série (21 pics par isotope), troisième série (21 pics par isotope), quatrième série (28 pics par isotope), cinquième série (19 pics par isotope), sixième série (25 pics par isotope). Le facteur de correction de bruit a été pris égal à zéro. Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

Les nouvelles valeurs des abondances en pour cent des isotopes sont présentées dans le tableau II et comparées aux mesures plus anciennes.

TABLEAU II

Nombre de masse	46	47	48	49	50
Nier (1938) (4)	7,95	7,75	73,45	5,51	5,34
Hogg (1954) (5)	7,99	7,32	73,99	5,46	5,25
Kienitz, éd. (1968) (3)	7,93	7,28	73,94	5,51	5,34
Présente étude	$8,01_{80}$	$7,30_{45}$	$73,94_{35}$	$5,44_{25}$	$5,29_{15}$

En prenant comme base le ^{12}C, la masse du titane naturel est alors : 47,875285 u. m. a

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) M. G. INGHRAM et R. J. HAYDEN, *Handbook of Mass Spectrometry* (*Nucl. Sci. Rept.* 14, *Nat. Res. Council Publ.*, 311, Washington, DC, 1954).

(2) C. R. MCKINNEY, *11th Ann. Conf. on Mass Spectrometry* (*ASTM Committee*, E 14, 403 San Francisco, 1963).

(3) H. KIENITZ, *Massenspektrometrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.

(4) A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 282.

(5) J. E. HOGG, *Can. J. Chem.*, 32, 1954, p. 1039.

Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Cristallographie et Physique des Matériaux,
Bât. 490,
91405 *Orsay.*

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Cinétique de l'isomérisation du n-hexane sur un catalyseur bifonctionnel* $Pt/SiO_2-Al_2O_3$ *en fonction de la teneur en métal.* Note (*) de MM. **Francis Chevalier**, **Michel Guisnet** et **Raymond Maurel**, transmise par M. Marcel Prettre.

On a déterminé la variation de l'activité de catalyseurs Pt/SiO_2—Al_2O_3 pour l'isomérisation squelettale du *n*-hexane en fonction de la teneur en platine. L'activité croît avec la teneur en platine et tend ensuite vers une limite.

L'ordre en hydrogène égal à —1 pour le catalyseur à forte teneur en platine, tend vers zéro lorsque l'aire métallique (mesurée par l'activité pour l'hydrogénation du benzène) décroît. Les résultats s'expliquent bien par le mécanisme bifonctionnel classique avec comme étape limitante à forte teneur en platine l'isomérisation squelettale des oléfines intermédiaires.

L'isomérisation squelettale des hydrocarbures saturés peut se faire sur des catalyseurs de divers types : catalyseurs acides, tels H_2SO_4 ([1]) $AlCl_3-HCl$ ([2]) alumines chlorées ([3]), zéolithes ([4]), catalyseurs métalliques en particulier platine [([5]), ([6])] enfin catalyseurs bifonctionnels comportant un métal déposé sur un support acide [([7]), ([8])]. Avec ce dernier type de catalyseur le mécanisme exact mérite d'être précisé car l'isomérisation peut intervenir aussi bien sur les seuls sites acides ou métalliques que par le processus bifonctionnel défini ci-dessous :

$$\text{Saturé 1} \underset{\substack{+H_2 \\ \text{sur métal}}}{\overset{-H_2}{\rightleftarrows}} \text{oléfine(s) 1} \underset{\text{sur acide}}{\rightleftarrows} \text{oléfine(s) 2} \underset{\substack{-H_2 \\ \text{sur métal}}}{\overset{+H_2}{\rightleftarrows}} \text{saturé 2,}$$

où le métal déshydrogène l'hydrocarbure saturé et hydrogène les oléfines, tandis que la partie acide du catalyseur assure l'isomérisation squelettale de l'oléfine intermédiaire formée ([7]).

Nous avons étudié la cinétique de l'isomérisation du *n*-hexane sur une série de catalyseurs $Pt-SiO_2-Al_2O_3$ de teneur en platine variant de 0,004 à 0,8 % en poids. Le support est un gel mixte de silice et d'alumine (WSA 150 « Rhône-Progil ») d'aire BET 350 m^2/g. Les catalyseurs sont préparés par imprégnation du support par une solution de H_2PtCl_6, séchés et prétraités à 400°C sous un courant d'hydrogène pendant 16 h. L'activité est mesurée en réacteur différentiel à flux : T = 300°C, pH_2 = 0,8 atm, *p*-hexane 0,2 atm.

L'activité est quasi nulle pour le support seul; elle croit avec la teneur en platine jusque vers 0,2 % puis se stabilise.

Cette variation d'activité pourrait s'expliquer par la variation d'acidité des catalyseurs (apport de chlore en cours d'imprégnation). Pour discuter cette possibilité, nous avons mesuré l'acidité totale de tous les catalyseurs par titrage à la *n*-butyl-amine dans du benzène anhydre en présence de diméthyl-amino-azobenzène. Pour déterminer le point d'équivalence dans le cas de catalyseurs colorés nous leur avons ajouté du support vierge servant d'indicateur [([9]), ([10])]. L'acidité est pratiquement identique pour tous les catalyseurs et voisine de 0,0625 méquiv/g. Ce n'est donc pas une variation de l'acidité qui peut expliquer la variation d'activité.

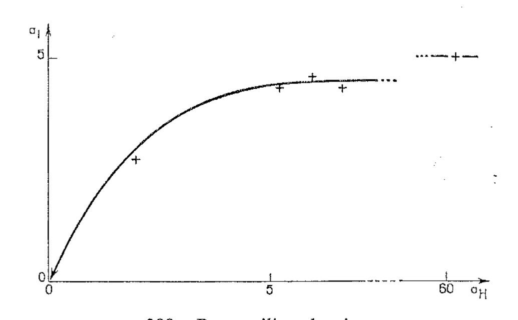
On pourrait attribuer l'activité à l'action du seul platine. Mais outre le fait qu'à partir d'une teneur en platine égale à 0,2 % l'activité n'augmente plus, il serait difficile de rendre compte des différences cinétiques observées dans l'isomérisation du *n*-hexane entre un

catalyseur à faible teneur en platine (0,002 %) et un catalyseur à forte teneur (0,5 %) (*voir* tableau).

TABLEAU

% Pt	Activité mole.$h^{-1}.g^{-1}$ de catalyseur	Ordre en hydrogène	Ordre en hexane
0,002	$2,1.10^{-4}$	−0,33	1
0,5	$4,3.10^{-4}$	−1	1

De plus la stabilisation de l'activité en isomérisation du *n*-hexane au-dessus de 0,2 % en platine ne provient pas d'une constance de l'aire métallique au-delà de cette limite. En effet, après avoir confirmé sur trois catalyseurs que l'activité en hydrogénation du benzène ($t^0 = 100°C$, *p*-benzène = 0,05 atm, $pH_2 = 0,95$ atm) est bien proportionnelle à l'aire métallique mesurée par titrage H_2/O_2 [11] nous avons déterminé les activités en



300°; Pt sur silice alumine.
a_H, activité en hydrogénation du benzène; a_I, activité en isomérisation de l'hexane exprimées en 10^{-3} mole.$h^{-1}.g^{-1}$.

hydrogénation du benzène et en isomérisation de l'hexane de six catalyseurs à teneur en platine variant de 0 à 0,8 %. La variation relative de ces activités est représentée sur la figure. Comme on le voit, l'activité en isomérisation est pratiquement constante à partir d'une activité en hydrogénation du benzène égale à 5.10^{-3} mole.$h^{-1}.g^{-1}$ de catalyseur soit pour une aire métallique d'environ 0,2 $m^2.g^{-1}$.

Nous avons enfin vérifié (test de Weisz) que la réaction n'était pas limitée par la diffusion dans les pores ce qui aurait pu expliquer, au moins pour partie, la forme de la courbe d'activité.

La forme de cette courbe s'interprète fort bien par le mécanisme bifonctionnel classique où à faible teneur en métal la déshydrogénation serait l'étape limitante tandis qu'à forte teneur ce serait l'isomérisation squelettale des éthyléniques intermédiaires.

En effet, l'activité isomérisante augmenterait d'abord avec la teneur en métal par augmentation de l'activité hydro-déshydrogénante puis resterait constante, lorsque la quantité de métal est suffisante pour que l'équilibre de déshydrogénation soit atteint à l'état stationnaire. Dans l'hypothèse où la cinétique d'adsorption est conforme au modèle de Langmuir, on doit alors observer dans les deux domaines une cinétique différente :

l'ordre en hydrogène doit être négatif lorsque l'isomérisation squelettale des éthyléniques est l'étape lente et doit tendre vers zéro lorsque la déshydrogénation devient limitante. C'est effectivement ce que nous observons (tableau).

La variation d'activité avec la teneur en platine ainsi que le changement de cinétique démontrent donc que sur ce catalyseur et dans nos conditions de *n*-hexane s'isomérise bien par le mécanisme bifonctionnel.

Il en résulte que l'effet de la structure des hydrocarbures sur la vitesse d'isomérisation que nous étudions actuellement et dont nous publierons les résultats prochainement dévoile en fait l'effet de la structure moléculaire sur l'isomérisation squelettale des hydrocarbures éthyléniques qui sont les intermédiaires du mécanisme bifonctionnel.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) A. K. Roebuck et B. L. Evering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1631.

(2) B. L. Evering et R. C. Waugh, *Ind. Engng. Chem.*, 43, 1951, p. 1820.

(3) J. W. Myers, *Division of Petroleum Chemistry* (*Amer. Chem. Soc.*, Chicago Meeting, 13-18, septembre 1970, A-89).

(4) H. W. Kouwenhoven, *Molecular Sieve Zeolithes II* (*Advances in Chemistry series*, 121, p. 529, American Chemical Society, Washington, 1963).

(5) (*a*) D. Cornet, G. Maire et F. G. Gault, *J. Catalysis*, 2, 1963, p. 152; (*b*) Y. Baron, G. Maire, J. M. Muller et F. G. Gault, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 428.

(6) (*a*) J. R. Anderson et N. R. Avery, *J. Catalysis*, 2, 1962, p. 542; (*b*) J. R. Anderson et N. R. Avery, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 446; (*c*) J. R. Anderson et N. R. Avery, *J. Catalysis*, 7, 1967, p. 315.

(7) (*a*) P. B. Weisz, *Sciences*, 1955, p. 887; (*b*) P. B. Weisz et E. W. Swegler, *Sciences*, 1957, p. 31; (*c*) P. B. Weisz, *Advances in Catalysis*, 13, 1962, p. 137; (*d*) P. S. Nix et P. B. Weisz, *J. Catalysis*, 3, 1964, p. 179.

(8) F. G. Ciapetta et J. B. Hunter, *Ind. Engng. Chem.*, 45, 1953, p. 147.

(9) O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 827.

(10) S. E. Voltz, A. E. Hirschler et A. Smith, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1594.

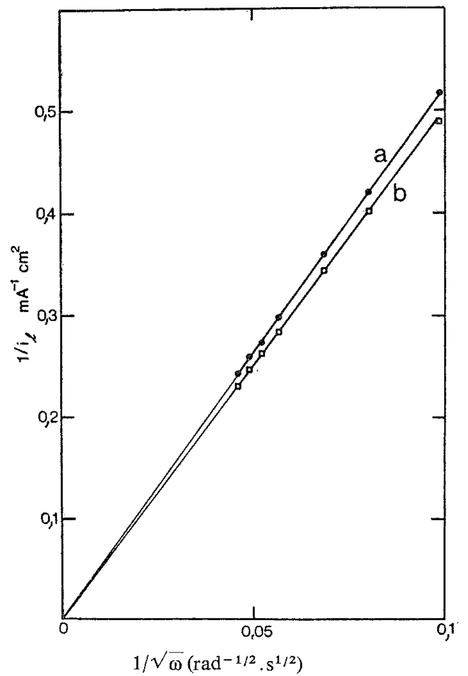
(11) J. E. Benson et M. Boudart, *J. Catalysis*, 4, 1965, p. 705.

Groupe de Recherches sur la Catalyse
en Chimie organique,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 371,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau*,
86022 *Poitiers*.

ELECTROCHIMIE. — *Influence du cation du sel de fond lors de l'oxydation de l'ion ferrocyanure sur une électrode de graphite.* Note (*) de MM. **Marc Beley**, **Jean Brenet** et **Pierre Chartier**, présentée par M. Gaston Charlot.

En présence du cation potassium il est montré que le courant limite d'oxydation est gouverné uniquement par la diffusion d'une espèce participante. Par contre en présence du cation sodium il est contrôlé par la diffusion et par une réaction chimique.

Nous étudions ici l'influence des cations alcalins Na^+ et K^+ sur le courant limite d'électrolyse observé au cours de l'oxydation, à une électrode à disque tournant de graphite, de solutions de $K_4Fe(CN)_6$ et $Na_4Fe(CN)_6$ en présence d'un excès de K_2SO_4 ou de



$1/\sqrt{\omega}$ ($rad^{-1/2}.s^{1/2}$)

Fig. 1. — Courbe $1/i_l = f(1/\sqrt{\omega})$: $\varepsilon_h = 0{,}818$ V/ENH.
● $(K_4Fe(CN)_6) = (K_3Fe(CN)_6) = 5.10^{-3}$ mole.l^{-1}, $(K_2SO_4) = 0{,}63$; 0,50; 0,15 mole.l^{-1};
□ $(K_4Fe(CN)_6) = 5.10^{-3}$ mole.l^{-1} — $(K_3Fe(CN)_6) = 0$, $(K_2SO_4) = 0{,}50$ mole.l^{-1}.

Na_2SO_4, respectivement, et en absence ou en présence des formes oxydées correspondantes $K_3Fe(CN)_6$ ou $Na_3Fe(CN)_6$.

Ce travail fait suite aux résultats déjà obtenus par nous concernant l'oxydation des ferrocyanures à différentes électrodes polycristallines non métalliques [(1) à (3)]. Comme avec ces électrodes, pour obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de régénérer la surface de l'électrode de graphite après chaque mesure.

A l'électrode à disque tournant, la théorie prévoit [4] dans le cas d'un contrôle mixte du courant d'électrolyse à la fois par une réaction chimique et par la diffusion d'une espèce, que le courant limite obéit, dans certains cas [4], à la relation :

$$1/i_l = 1/\bar{i}_r + 1/A\sqrt{\omega}, \quad (1)$$

avec : i_l, densité de courant limite; $\bar{i}_r$, densité du courant d'échange de la réaction

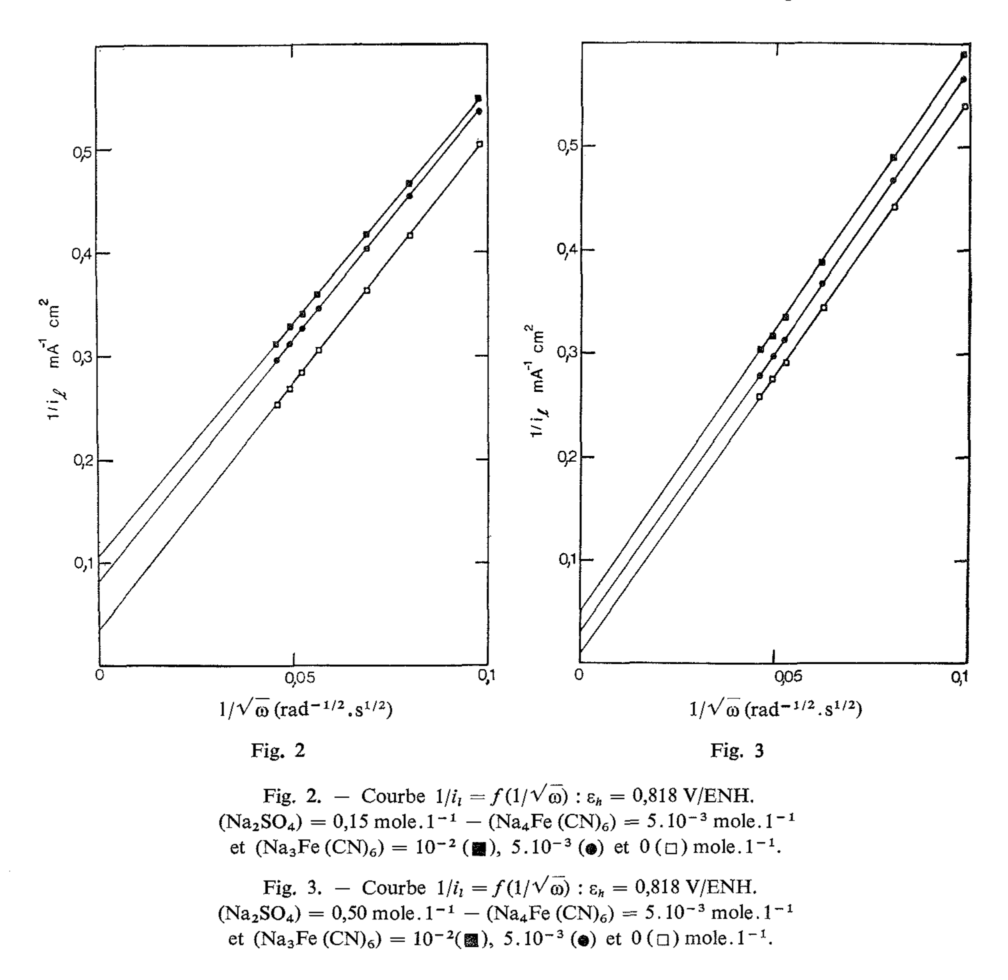


Fig. 2. — Courbe $1/i_l = f(1/\sqrt{\omega})$: ε_h = 0,818 V/ENH. (Na_2SO_4) = 0,15 mole.1^{-1} — ($Na_4Fe(CN)_6$) = 5.10^{-3} mole.1^{-1} et ($Na_3Fe(CN)_6$) = 10^{-2} (■), 5.10^{-3} (●) et 0 (□) mole.1^{-1}.

Fig. 3. — Courbe $1/i_l = f(1/\sqrt{\omega})$: ε_h = 0,818 V/ENH. (Na_2SO_4) = 0,50 mole.1^{-1} — ($Na_4Fe(CN)_6$) = 5.10^{-3} mole.1^{-1} et ($Na_3Fe(CN)_6$) = 10^{-2} (■), 5.10^{-3} (●) et 0 (□) mole.1^{-1}.

chimique à l'équilibre; ω, vitesse angulaire de rotation du disque, en rad.s^{-1}; $A = 0{,}62\, n\, FD^{2/3}\, \nu^{-1/6}\, C_L$; n est le nombre d'électrons échangés; F = 96 500 C.$mole^{-1}$; D, coefficient de diffusion de l'espèce dont le courant de diffusion conduit à la composante de surtension de diffusion; C_L, sa concentration et ν, la viscosité cinématique du milieu.

La figure 1 représente la relation expérimentale $1/i_l = f(1/\sqrt{\omega})$ pour le système $K_4Fe(CN)_6 + K_3Fe(CN)_6 + K_2SO_4$ à un potentiel de 0,818 V/ENH situé au début du palier de courant. On constate une modification de la pente des droites obtenues de l'ordre

de 6 % en absence de $K_3Fe(CN)_6$, mais cette variation est comprise dans la limite de reproductibilité des résultats. Les droites passent par l'origine donc $1/\bar{i}_r = 0$ et $\bar{i}_r = \infty$, d'après l'équation (1), et le courant limite, dans K_2SO_4, est donc uniquement contrôlé par la diffusion d'une espèce.

Par contre, pour le système $Na_4Fe(CN)_6 + Na_3Fe(CN)_6 + Na_2SO_4$ (*fig.* 2 et 3); on a encore des droites, mais celles-ci ne passent plus par l'origine : le courant limite d'oxydation est donc contrôlé par la diffusion d'une espèce et par une réaction homogène ou hétérogène lente.

Les valeurs de $\bar{i}_r$ sont présentées dans le tableau I. Lorsque la concentration en Na_2SO_4 augmente, $\bar{i}_r$ augmente, mais, à concentration égale en Na_2SO_4, $\bar{i}_r$ diminue quand la concentration en $Na_3Fe(CN)_6$ augmente.

TABLEAU

Les concentrations sont les concentrations analytiques des sels dissous $(Na_4Fe(CN)_6) = 5.10^{-3}$ mole.l^{-1}

(Na_2SO_4) (mole.l^{-1}) \ $(Na_3Fe(CN)_6)$ (mole.l^{-1})...	0	5.10^{-3}	10^{-2}
0,15	29	12	9
0,50	100	36	20

La pente p n'est pratiquement pas fonction de la concentration en espèce oxydée $Na_3Fe(CN)_6$, ni modifiée par l'absence de ce composé. Par contre, elle varie légèrement avec la concentration en sel de fond [pour $(Na_2SO_4) = 0,15$ et 0,50 mole.l^{-1}, les valeurs de p sont respectivement 4,50 et 5,50 $mA^{-1}.cm^2.rad^{1/2}.s^{-1/2}$].

Des mesures identiques [5] sur électrode en platine et sur électrode d'oxyde mixte $(La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3)$ nous ont montré que les valeurs de $\bar{i}_r$ dépendent de la nature du disque de l'électrode tournante. Cette remarque, ainsi que la nécessité de régénérer la surface de l'électrode entre chaque mesure, afin d'obtenir des résultats reproductibles, nous amènent à faire l'hypothèse d'une réaction chimique limitante *hétérogène*.

L'influence de la concentration en Na_2SO_4 sur $\bar{i}_r$ peut s'expliquer par la participation des ions Na^+ à la réaction chimique limitante, et celle de la concentration en $Na_3Fe(CN)_6$ par l'adsorption compétitive des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Fe(CN)_6^{3-}$, qui diminue la concentration superficielle en sites d'adsorptions libres pour l'adsorption des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ quand la concentration en ions $Fe(CN)_6^{3-}$ adsorbés croît.

D'autre part, les espèces prédominantes dans les solutions de $M_4Fe(CN)_6$ ou de $M_3Fe(CN)_6$ en présence d'un excès d'ions $M^+ = K^+$ ou Na^+ sont respectivement $MFe(CN)_6^{3-}$ et $MFe(CN)_6^{2-}$ [[6], [7]]. Dans ce cas, avec Na^+ comme avec K^+, on aurait comme étape chimique l'adsorption des ions $Fe(CN)^{4-}$ à partir de la dissociation de l'ion complexe $MFe(CN)_6^{3-}$ dissous :

(2) $$MFe(CN)_6^{3-} \rightarrow M^+ + Fe(CN)_6^{4-}, \text{ads}$$

suivie du transfert de charge :

(3) $$Fe(CN)_6^{4-}, \text{ads} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}, \text{ads} + e^-$$

En conclusion, la réaction (2) serait lente dans le cas où M = Na^+ et rapide dans le cas où M = K^+, la liaison entre le cation et l'anion dans la paire d'ions $MFe(CN)_6^{3-}$ étant plus forte pour l'ion sodium que pour l'ion potassium.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) M. Beley, J. Brenet et P. Chartier, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 78, 1974, p. 455.
(2) M. Beley, J. Brenet et P. Chartier, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 79, 1975, p. 317.
(3) H. Nguyen Cong, J. Brenet et P. Chartier, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 79, 1975, p. 323.
(4) K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects*, Academic Press, 1967, p. 334 à 339.
(5) M. Beley, J. Brenet et P. Chartier (à paraître).
(6) S. R. Cohen et R. A. Plane, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1096.
(7) W. A. Eaton, P. George et G. I. H. Hanania, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2016.

P. C.
Laboratoire de Chimie physique
et d'Énergétique électrochimique,
Faculté des Sciences,
Université de Dakar,
Dakar-Fann, Sénégal

et

M. B. et J. B.
Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du corps solide
E.R.A. au C.N.R.S. n° 468,
Université Louis-Pasteur,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67008 *Strasbourg Cedex.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Recherches spectroscopiques sur la conformation du paradioxanne*. Note (*) de Mlle **Gisèle Davidovics**, Mme **Marie-Françoise Pelliccia-Galand** et M. **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le dédoublement qui n'avait pas été signalé jusqu'ici de la bande d'absorption vers 1 120 cm^{-1} due à la vibration ν_{16} A_u du paradioxanne dissous dans certains solvants ne peut être attribué ni à une oscillation d'un conformère du dioxanne, ni à une « transition chaude », mais à une résonance de Fermi entre le mode fondamental ν_{16} A_u et une vibration de combinaison binaire, vraisemblablement ν_{26} A_g + ν_{36} B_u.

D'après les conclusions fondées sur les données fournies par différentes méthodes physico-chimiques [(1) à (3)], le paradioxanne aurait essentiellement la structure chaise non polaire. Néanmoins [(4) à (6)], un faible taux de molécules évalué à 10^{-3} en fraction molaire (6) pourrait exister sous la forme polaire, ce qui expliquerait en partie le moment dipolaire non nul du dioxanne pur ou dissous dans des solvants inertes (7). Dans cette hypothèse, l'augmentation en solution benzénique (8) du moment dipolaire du dioxanne par rapport à celui du composé dissous dans des solvants inertes pourrait être due à un accroissement du nombre de molécules polaires de forme bateau en solution benzénique.

Une perturbation de l'équilibre conformationnel pouvant se répercuter sur l'allure des spectres de vibration, nous avons comparé les spectres infrarouges du dioxanne $C_4H_8O_2$ et aussi du composé deutérié $C_4D_8O_2$ en solution dans le cyclohexane C_6H_{12} et C_6D_{12} d'une part et dans le benzène C_6H_6 et C_6D_6 d'autre part, ceci dans les zones de transparence respectives de ces solvants. Nous avons, par ailleurs, été amenés à étudier certaines bandes infrarouges ou Raman du dioxanne H_8 dissous dans d'autres solvants.

Outre des variations de fréquences de plusieurs bandes d'absorption du dioxanne H_8 et D_8, la seule différence majeure observée entre les spectres des deux dioxannes dissous dans le cyclohexane ou le benzène respectivement, est l'évolution du profil de la très forte bande infrarouge vers 1 120 cm^{-1} du spectre du dioxanne H_8 qui est apparemment simple en milieu cyclohexanique et double en milieu benzénique (tableau et figure).

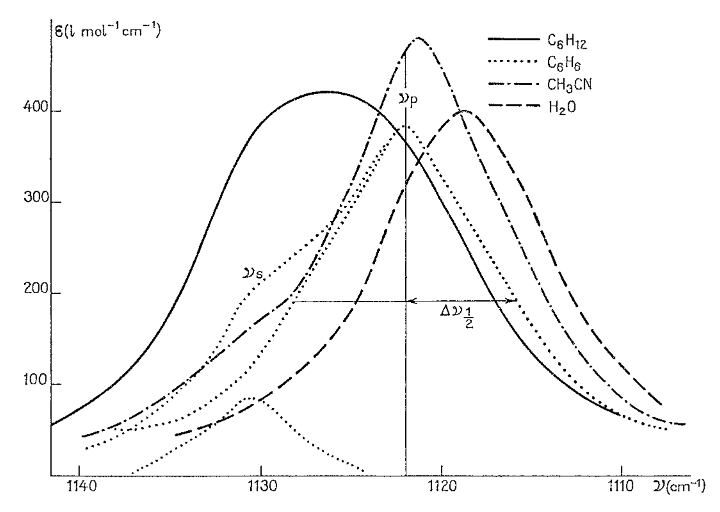
TABLEAU

Fréquences infrarouges (IR) *et Raman* (R) *des vibrations* ν_{16} (ν_S = bande satellite, ν_p = bande principale), ν_8, ν_{19}, ν_{26} *et* ν_{36} *du dioxanne*

Solvant	$(\nu_s, \nu_p)^{IR}$		$\varepsilon\nu_p/\varepsilon\nu_s$	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_8^R	ν_{19}^{IR}	ν_{26}^R	ν_{36}^{IR}	ν_C
C_6H_{12}	~1 126,5		–	8,4	838	~280 e	854	275	1 129
n-C_5H_{12}	~1 128		–	8,4	–	–	–	–	–
CS_2	~1 128,3	1 122	3,9	6,5	837	~280 e	856	274,5	1 130,5
Dioxanne	~1 133	~1 120,5	3,9	6,7	837	~288 e	855	277	1 132
C_6H_6	~1 130	1 122	4,5	6,2	837	~281 e	853	276,5	1 129,5
$(CH_3)_2SO$	~1 130	1 120,5	11	5,1	835,5	–	854	279	1 133
CH_3CN	~1 130,5	1 121,3	11	6,5	837	–	855	278,5	1 133,5
H_2O		1 118,5	∞	5,8	833	–	854	–	–

$\nu_C = \nu_{26} + \nu_{36}$; ε = coefficient d'extinction molaire (*fig.*).
Concentration en dioxanne : $H_2O \simeq 2$ mol.l^{-1}, autres solvants = 0,15 à 0,4 mol.l^{-1}.
$\Delta\nu_{1/2}$ = 1/2 largeur à la 1/2 intensité de la bande ν_p (*fig.*).

Le dédoublement de cette même bande, ainsi que des glissements des deux maximums sont également observés aussi bien dans le spectre du dioxanne H_8 à l'état liquide pur ou dissous dans des solvants polaires (diméthylsulfoxyde et acétonitrile) que dans le spectre du composé en solution dans le sulfure de carbone. On note, par ailleurs, qu'il n'existe qu'un seul sommet vers 1 120 cm^{-1} dans le spectre du dioxanne dissous dans l'eau ou le pentane mais que, avec ce dernier solvant, la bande est dissymétrique.



Profil de la bande due à la vibration ν_{16} du dioxanne dans différents solvants. Exemple de résolution graphique des deux composantes ν_s et ν_p en solution benzénique.

Le fait que la séparation entre les éléments du doublet soit la plus faible dans le spectre du dioxanne en solution dans le sulfure de carbone et la forme très large et aplatie ou dissymétrique de la bande, respectivement, en présence des deux autres solvants neutres (cyclohexane et pentane) suggèrent la possibilité d'une superposition des deux composantes dans le spectre du dioxanne dissous dans ces deux derniers solvants.

On pourrait concevoir que l'épaulement ν_S observé vers 1 130 cm^{-1} au flanc de la bande principale vers 1 120 cm^{-1} qui est la plus forte du spectre et qui a été attribuée à la vibration ν_{16} de symétrie A_u mettant principalement en jeu les élongations des liaisons C–O ([9]) de la conformation non polaire de cette molécule, est dû : 1° à la forme polaire du paradioxanne; 2° à une « bande chaude » comme pourrait le laisser supposer l'analyse du spectre infrarouge du dioxanne à l'état vapeur ([9]); ou 3° à une vibration de combinaison.

1. L'origine conformationnelle de l'absorption ν_S vers 1 130 cm^{-1} est incompatible avec l'affaiblissement de l'intensité relative de cette bande en milieu polaire ainsi qu'avec sa disparition en solution aqueuse, car on a montré ([10]) que, lorsqu'il existe un équilibre conformationnel, l'intensité des bandes de vibration attribuables à l'isomère le plus polaire croît en fonction de la constante diélectrique des solvants. En outre, l'absence d'éclatement de l'absorption à 1 116 cm^{-1} correspondant, dans le spectre du dioxanne D_8, à la vibration ν_{14} A_u homologue du mode ν_{16} A_u du dioxanne H_8, est également en contradiction avec l'attribution du maximum vers 1 130 cm^{-1} à un niveau fondamental d'un conformère du dioxanne.

2. Il est également exclu, bien que les branches satellites émergeant de l'enveloppe de vibration rotation vers 1 120 cm^{-1} du spectre infrarouge du dioxanne à l'état vapeur aient été assignées à des bandes chaudes ([9]), que de telles transitions puissent être responsables de l'épaulement vers 1 130 cm^{-1}. Effectivement, contrairement à ce qui caractérise les transitions chaudes ([11]), à température égale, la différence de fréquence des deux éléments du doublet varie avec les solvants, de même que leurs intensités relatives.

3. Si, conformément à la troisième hypothèse qui a été envisagée, la bande satellite vers 1 130 cm^{-1} est issue d'un niveau de combinaison, son absence dans le spectre du dioxanne en solution dans l'eau, ainsi que les déplacements relatifs de fréquences de l'épaulement vers 1 130 cm^{-1} et de la bande principale vers 1 120 cm^{-1}, peuvent s'expliquer par l'existence d'une résonance de Fermi susceptible, selon la position des niveaux non perturbés de modifier les intensités relatives et les fréquences de deux composantes ([12]).

D'après les règles de sélection, les deux modes en résonance doivent être de même symétrie ([12]). L'oscillation fondamentale vers 1 120 cm^{-1} étant de symétrie A_u ([9]), la vibration de combinaison binaire doit être de type $A_g + A_u$ ou $B_g + B_u$ ([12]). Les seules vibrations du dioxanne pouvant *a priori* répondre à ces conditions sont les modes ν_8 A_g et ν_{19} A_u d'une part, et ν_{26} B_g et ν_{36} B_u d'autre part ([9]) dont les fréquences sont respectivement, dans les spectres de vibration du dioxanne à l'état liquide pur, 837, 288, 855 et 277 cm^{-1}, et dont l'abaissement dans les spectres du dioxanne D_8 ([9]) rend bien compte de l'absence de bande satellite au voisinage de la vibration ν_{14} A_u à 1 116 cm^{-1}.

En fonction des positions des maximums issus des mouvements ν_{26} B_g et ν_{36} B_u, dans les spectres du dioxanne pur ou en solution, une résonance de Fermi avec un niveau de combinaison mettant en jeu ces vibrations dont l'anharmonicité serait négative, conformément au cas le plus général ([12]), est l'éventualité la plus vraisemblable.

Soulignons que les résultats qui précèdent n'excluent pas la possibilité que le taux de molécules de dioxanne ayant la forme polaire augmente en milieu benzénique. Le nombre de ces molécules ou bien l'éclatement des vibrations peuvent être trop faibles pour être décelés par spectroscopie infrarouge.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) A. C. Burket et R. M. Badger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4397.
(2) F. C. Malherbe et H. D. Bernstein, *ibid.*, 74, 1952, p. 4408.
(3) M. Davies et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 17, (4), 1963, p. 1181.
(4) M. B. Ledger et P. Suppan, *Spectroch. Acta*, 23 A, 1967, p. 3007.
(5) M. Kimura et K. Oaki, *J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect.*, 72, 1951, p. 169.
(6) M. Davies, G. W. F. Pardoe, J. Chamberlain et H. A. Gebbie, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1950, p. 273.
(7) J. Hurwic et M.-F. Pelliccia-Galand, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1073.
(8) M.-F. Pelliccia-Galand et J. Hurwic, *ibid.*, 277, série C, 1973, p. 137.
(9) O. H. Ellestad, P. Klaboe et G. Hagen, *Spectroch. Acta*, 27 A, 1971, p. 1025.
(10) S. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Acad. Press. Inc., New York, 1954, p. 44.
(11) P. V. Huong, *Thèse*, Bordeaux, 1963.
(12) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co, Princeton, 1966, p. 215 et 218.

Laboratoire de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 03

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse spectroscopique de quelques méthyl dialkyl phosphates*. Note (*) de Mlle **Chantal Garrigou-Lagrange** et M. **Othman Bouloussa**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Une interprétation comparée des spectres de vibration de quatre méthyl dialkyl phosphates est donnée.

Dans le but de rechercher la conformation de têtes polaires phospholipidiques en solution aqueuse, nous avons étudié les spectres de vibration de dialkyl phosphates, composés modèles les plus simples. L'interprétation de ces spectres a nécessité la connaissance préalable de ceux des trialkyl phosphates de formule générale : (RO) (R'O) (R″O) PO.

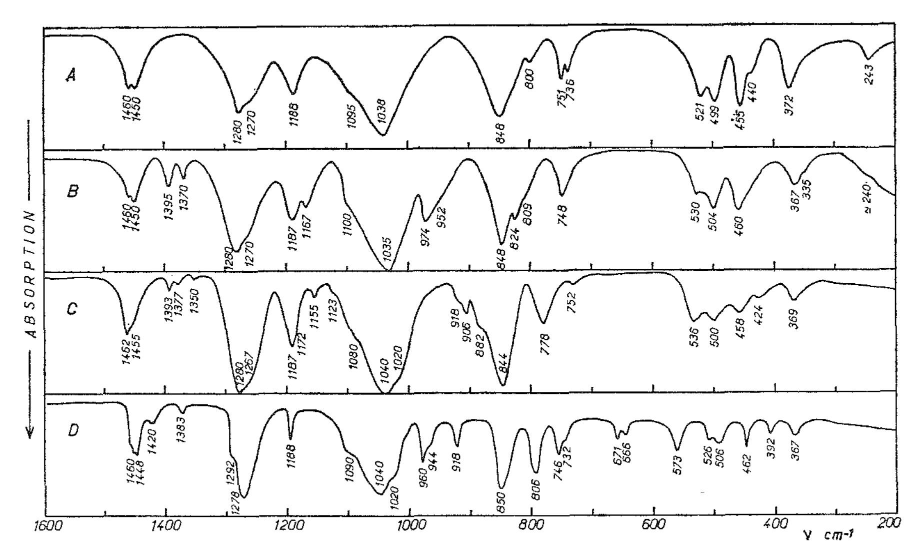


Fig. 1. — Spectres infrarouges et Raman des méthyl dialkyl phosphates $(CH_3O)(RO)_2PO$ suivants à l'état liquide. A : R = CH_3-; B : R = C_2H_5-; C : R = C_3H_7-; D : R = $BrCH_2CH_2-$.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au plus simple d'entre eux, le triméthyl phosphate. Cette molécule présente deux conformations simples ([1]), de symétrie C_3, notées I et II sur le tableau. La première est caractérisée par un angle τ entre les plans O=P—O et P—O—C égal à 27,3°, la seconde par un angle $\tau = 111{,}8°$.

L'analyse spectroscopique la plus complète a été faite par Marsault-Hérail ([2]). Nous avons complété les travaux de cet auteur en enregistrant les spectres infrarouges et Raman des composés hydrogéné et perdeutérié jusqu'à 200 cm^{-1} (*fig.* 1, 2 et 3). Les attributions que nous proposons sont données dans le tableau. Elles diffèrent peu de celles de Marsault-Hérail [([5]), ([6]), ([2])]. Néanmoins, nous pensons que les vibrations de déformation du groupement PO_3 δ_s et δ_a doivent être inversées. En effet, les raies de diffusion observées à 499 et 482 cm^{-1} sur les spectres Raman des dérivés $(CH_3O)_3PO$ et $(CD_3O)_3PO$ respectivement sont polarisées (tableau).

L'étude de trois autres esters de l'acide phosphorique du type : $(CH_3O)_2(RO)PO$ avec $R = C_2H_5$ (B); C_3H_7 (C); $Br—CH_2—CH_2$ (D) nous a permis de retrouver un certain nombre de bandes aux mêmes fréquences (*fig.* 1 et 2); nous les avons attribuées au même type de vibration que dans le triméthylphosphate (tableau).

Si nous nous intéressons aux vibrations de valence du groupement PO_3 des quatre trialkylphosphates hydrogénés étudiés (tableau), nous remarquons que la vibration ν_d PO_3,

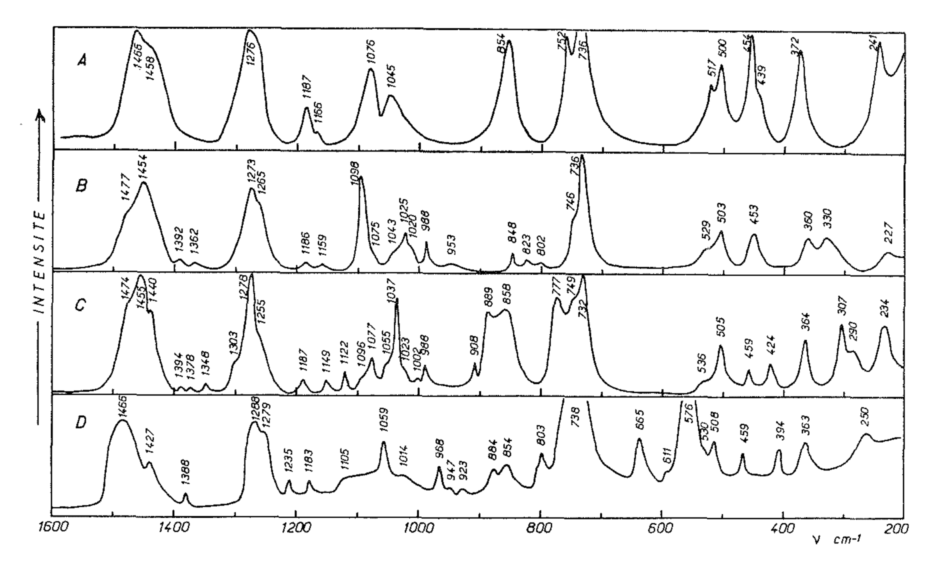


Fig. 2. — Spectres Raman des méthyl dialkyl phosphates $(CH_3O)(RO)_2PO$ à l'état liquide. A, B, C, D : cf. *fig.* 1.

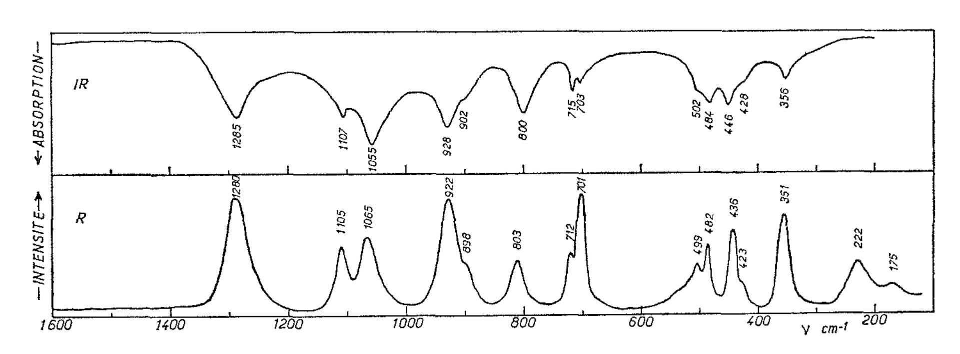


Fig. 3. — Spectres infrarouges et Raman du triméthyl phosphate perdeutérié à l'état liquide.

dégénérée dans le cas des triméthylphosphates hydrogéné (A) et perdeutérié éclate en deux composantes dans les trois composés qui ne possèdent plus d'axe C_3. La vibration ν_s, dédoublée cette fois par l'existence d'au moins deux conformères, apparaît pratiquement aux mêmes fréquences sur les spectres des quatre molécules.

TABLEAU. — *Attribution des spectres des trialkylphosphates*

$(CD_3O)_3P=O$ IR (L)	$(CD_3O)_3P=O$ R (L)	Attributions	$(CH_3O)_3P=O$ IR (L)	$(CH_3O)_3P=O$ R (L)	(A) $(CH_3O)_2P(O)OC_2H_5$ IR (L)	(A) R (L)	(B) $(CH_3O)_2P(O)OC_3H_7$ IR (L)	(B) R (L)	(C) $(CH_3O)_2P(O)OCH_2CH_2Br$ IR (L)	(C) R (L)	Attributions
			1 460 ([a])	1 466 P	1 460	1 477	1 462	1 474	1 460	1 466	δ_a CH_3
			1 450	1 458	1 450	1 454	1 455	1 440	1 448	1 427	δ_s CH_3
1 285	1 280 P	ν P=O	1 280 I ([b])	1 276 P	1 280 I	1 273 P	1 280 I	1 278 P	1 292 I		ν P=O
			1 270 II		1 270 II	1 265 P	1 267 II	1 255	1 278 II		
1 107	1 105 P	δ_s CD_3 + ν_s CO_3	1 188	1 187 P	1 187	1 186 P	1 187	1 187 P	1 188	1 183 P	
				1 166		1 159					*r* CH_3
1 055	1 065	δ_a CD_3 + ν_a CO_3	1 095	1 076 P	1 100		1 080		1 090		ν_s CO_3
					1 035		1 040		1 040		ν_a CO_3
			1 038	1 045			1 020		1 020		
928	922 P	*r* CD_3									
902	898								960		ν C—C
					952						ν C—C
800	803	ν_a PO_3									
			848	854	848		844		850		ν_a PO_3
					824		778		806		
715 II	712 P II	ν_s PO_3									
703 I	701 P I		751 II	752 P II	748	746	752	749	746	738 P	ν_s PO_3
			736 I	736 P 1		736 P		732	732		
502 (*)	499	δ_a PO_3									
484 (*)	482 P	δ_s PO_3							573	576 P	ν_{C-Br}
			521 (*) ([a])	517 (*)	530	529	536	536	526	530	δ_a PO_3
446 I	436	δ_a POC	499 (*)	500 P (*)	504	503	500	505	506	508	δ_s PO_3
428 II	423										
			455 I	454	460		458	459	462	459	δ_a POC
356	351	*r* PO_3	440 II	439							
222	222	δ_s POC	372	372	367	360	369	364	367	364	*r* PO_3
			243	241 P	~ 240	227 P		234		250	δ_s POC

([a]) Les fréquences soulignées ont été observées par ([2]); les astérisques correspondent à des interprétations différentes de cet auteur.

([b]) Les notations I et II se rapportent aux deux formes isomères des méthyl alkyl phosphates.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le triméthyl phosphate provient de la maison « Schuchardt ». Il a été distillé puis séché sur tamis moléculaire.

Le triméthyl phosphate perdeutérié a été synthétisé en utilisant la réaction suivante en présence d'éther ([3]) :

$$3\,CD_3OD + POCl_3 \xrightarrow{\text{base azotée}} (CD_3)_3PO + 3(B, DCl).$$

La base azotée étant la pyridine, le rendement a été de 50 % par rapport à l'alcool ([4]).

Les méthyl dialkyl phosphates ont été préparés selon les réactions ([4]).

$$(CH_3O)_3P + SO_2Cl_2 \rightarrow (CH_3O)_2P\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow Cl \end{matrix} + SO_2 + CH_3Cl,$$

$$(CH_3O)_2P\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow Cl \end{matrix} + ROH \rightarrow (CH_3O)_2P\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OR \end{matrix} + HCl.$$

Le méthanol d_4 est un produit « Merck ». Les solvants et la plupart des produits courants utilisés au cours de ces synthèses proviennent de la maison « Prolabo ». Suivant le cas, les solvants ont été séchés sur sodium ou tamis moléculaire.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Perkin Elmer » 225, les spectres Raman au moyen d'un spectromètre « Coderg » PH 1 équipé d'un laser « Spectra Physics » à argon ionisé ($\lambda = 4\,880$ Å).

(*) Séance du 17 novembre 1975.

(1) H. OBERHAMMER, *Z. Naturforsch*, 28 *a*, 1973, p. 1140.

(2) F. MARSAULT-HÉRAIL, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 2741.

(3) H. VON EULER, A. WOLF et H. HELLSTROM, *Ber.*, 62, 1929, p. 2451.

(4) O. BOULOUSSA, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1975.

(5) Cet auteur propose des attributions pour les fréquences inférieures à 400 cm^{-1} à partir du seul spectre Raman de $(CH_3O)_3\ P = O$.

(6) Dans un premier temps, nous avons admis, à la suite de Marsault-Hérail ([2]) que les fréquences à 1 095 et 1 038 cm^{-1} observées sur le spectre infrarouge du triméthylphosphate sont dues respectivement à ν_s C—O et ν_a C—O. Cependant, cette interprétation implique qu'il existe une interaction des trois vibrateurs C—O, alors qu'ils sont suffisamment éloignés les uns des autres pour qu'une telle interaction soit peu probable.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. – *Étude enthalpique des alliages solides de magnésium et de cadmium.* Note (*) de MM. **Luc Charrin**, **Robert Castanet** et **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'enthalpie de sept alliages de magnésium et de cadmium de fraction molaires x_{Cd} comprises entre 0,193 et 0,560 a été mesurée entre 298 et 550 K par enthalpimétrie de chute. Les résultats obtenus permettent de déterminer la température critique et l'enthalpie des transformations ordre-désordre étudiées ainsi que les capacités thermiques des alliages ordonnés et désordonnés.

Les alliages solides de magnésium et de cadmium subissent des transformations ordre-désordre centrées autour des formules Cd_3Mg, CdMg et $CdMg_3$. L'enthalpie de ces transformations n'étant connue que pour la stœchiométrie, nous avons entrepris la mesure de l'enthalpie de ces alliages en fonction de la température par enthalpimétrie de chute.

I. Méthode expérimentale. — 1. *Synthèse des échantillons.* — Les deux métaux purs [1], pris en proportion désirée, étaient placés dans un conteneur en graphite étanche sous atmosphère d'argon. Le conteneur était placé dans une canne métallique également sous argon et l'ensemble maintenu pendant une dizaine d'heures dans un four électrique à une température supérieure au point de fusion du magnésium. L'alliage liquide homogène était alors trempé pour éviter la ségrégation. Le lingot obtenu était nettoyé de la légère pellicule de carbure formé et découpé. Il était recuit à une température convenable, fonction de sa composition, et refroidi lentement. Bien que les quantités de métaux purs aient été pesées avec précision, les compositions nominales n'ont jamais été exactement atteintes. Aussi les échantillons ont-ils été analysés [2] par absorption atomique (magnésium) et fluorescence X (cadmium). Les résultats des deux séries d'analyses sont en accord à $\pm$ 0,01 en fraction molaire.

2. *Appareillage et mode opératoire.* – L'appareillage utilisé consiste en un microcalorimètre TIAN-CALVET surmonté d'un four électrique cylindrique placé dans l'axe de la pile thermoélectrique laboratoire. Le calorimètre était régulé à 553 K tandis que le four supérieur était régulé à la température T correspondant à l'état d'équilibre désiré de l'échantillon. Une canne en verre « Pyrex » traversait le four supérieur et plongeait dans la pile. Au fond de la canne se trouvait un tube, en verre « Pyrex » également, contenant un bain d'huile à tension de vapeur négligeable. Chaque échantillon était maintenu sur un clapet, situé au centre de la zone d'homogénéité de température du four et commandé et rechargé de l'extérieur. L'ensemble du dispositif était parcouru par un courant d'argon.

Après un séjour sur le clapet tel que l'équilibre thermodynamique et structural soit atteint, la chute de l'échantillon dans le bain d'huile était déclenchée et la variation d'enthalpie de l'alliage entre T et 553 K en était déduite :

$$Cd_xMg_{1-x}(T) \rightarrow Cd_xMg_{1-x}(553\ K).$$

Pour x_{Cd} et T donnés, le nombre moyen de mesures était de 5. La présence d'huile dans le creuset récepteur était destinée à améliorer les échanges thermiques. L'étalonnage de l'appareil a été assuré par des chutes d'argent pur dont la variation d'enthalpie est bien connue [3].

T/K	ΔH/J (mol^{-1})
$x_{Cd} = 0,193$	
298,0.....	0
345,0.....	1 126
350,0.....	1 232
356,0.....	1 406
368,0.....	1 724
381,0.....	1 980
396,0.....	2 352
408,0.....	2 672
433,0.....	3 235
454,0.....	3 711
455,0.....	3 828
468,0.....	4 128
475,5.....	4 314
483,5.....	4 656
497,5.....	4 876
505,0.....	5 161
509,0.....	5 272
512,5.....	5 363
535,0.....	5 875
543,5.....	6 093
$x_{Cd} = 0,305$	
298,0.....	0
349,0.....	1 185
374,0.....	1 800
385,0.....	2 031
394,0.....	2 196
404,0.....	2 547
416,0.....	2 836
423,0.....	3 095
427,0.....	3 215
432,0.....	3 326
437,0.....	3 592
438,0.....	4 209
438,5.....	4 254
440,0.....	4 372
443,0.....	4 477
444,0.....	4 426
446,0.....	4 623
449,0.....	4 623
451,0.....	4 685
454,0.....	4 861
464,0.....	5 167
473,5.....	5 439
488,0.....	5 946
496,0.....	6 195
505,0.....	6 493
519,0.....	6 868
533,0.....	7 410
543,5.....	7 937
$x_{Cd} = 0,362$	
298,0.....	0
346,0.....	1 213
356,0.....	1 479
363,0.....	1 615
385,0.....	2 192
400,0.....	2 594
418,0.....	3 092
428,0.....	3 501
440,5.....	3 929
443,0.....	4 014
446,0.....	4 087
448,0.....	4 150
449,0.....	4 214
450,0.....	4 409
451,0.....	4 487
453,0.....	4 465
455,0.....	4 757
468,0.....	5 187
475,5.....	5 335
483,0.....	5 733
497,5.....	6 083
505,0.....	6 281
509,0.....	6 426
512,5.....	6 612
531,5.....	7 137
543,5.....	7 584
$x_{Cd} = 0,418$	
298,0.....	0
346,0.....	1 044
362,0.....	1 185
368,0.....	1 428
373,0.....	1 561
385,0.....	1 914
388,0.....	2 054
411,0.....	2 656
428,0.....	3 037
437,0.....	3 226
448,0.....	3 590
455,0.....	3 846
460,0.....	4 168
468,0.....	4 434
474,0.....	4 552
475,5.....	4 587
478,0.....	4 856
483,5.....	5 084
485,0.....	5 355
486,0.....	5 486
486,5.....	5 537
488,0.....	5 739
488,5.....	5 831
489,5.....	6 048
491,0.....	6 143
494,0.....	6 289
498,0.....	6 453
505,0.....	6 499
509,0.....	6 657
512,5.....	6 865
517,0.....	7 010
525,0.....	7 240
531,5.....	7 481
$x_{Cd} = 0,462$	
298,0.....	0
344,0.....	1 233
350,0.....	1 326
362,0.....	1 805
368,0.....	1 842
378,0.....	2 162
385,5.....	2 393
398,0.....	2 597
406,0.....	3 028
419,0.....	3 253
432,0.....	3 491
433,0.....	3 605
442,0.....	3 772
446,0.....	3 896
460,0.....	4 261
467,0.....	4 479
473,5.....	4 685
486,0.....	5 214
488,0.....	5 275
497,0.....	5 730
502,0.....	6 080
505,0.....	6 172
506,0.....	6 434
509,0.....	7 033
510,0.....	7 779
511,0.....	7 718
514,5.....	7 890
517,0.....	7 983
522,5.....	8 128
525,0.....	8 202
529,0.....	8 369
539,0.....	8 645
543,5.....	8 779
$x_{Cd} = 0,489$	
298,0.....	0
350,0.....	1 272
362,0.....	1 560
368,0.....	1 685
374,0.....	1 865
385,0.....	2 234
390,0.....	2 400
395,0.....	2 387
418,0.....	2 999
428,0.....	3 357
437,0.....	3 532
448,0.....	3 879
454,0.....	4 012
455,0.....	4 140
468,0.....	4 610
475,5.....	4 903
483,5.....	5 191
491,0.....	5 564
498,0.....	5 947
502,0.....	6 054
506,0.....	6 294
509,0.....	6 399
511,0.....	6 447
512,5.....	6 506
516,0.....	6 734
517,0.....	8 365
522,5.....	8 506
525,0.....	8 563
529,0.....	8 689
531,5.....	8 845
535,0.....	8 862
539,0.....	8 991
543,5.....	9 169
$x_{Cd} = 0,560$	
298,0.....	0
345,5.....	1 075
362,0.....	1 538
366,0.....	1 596
373,0.....	1 833
385,0.....	2 052
398,0.....	2 462
411,0.....	2 799
428,0.....	3 263
437,0.....	3 426
442,0.....	3 670
443,0.....	3 785
448,0.....	3 898
453,0.....	4 227
460,0.....	4 536
465,0.....	4 800
468,0.....	4 933
471,0.....	4 902
472,0.....	4 927
474,0.....	5 004
474,5.....	5 586
476,5.....	5 684
478,0.....	5 651
480,0.....	5 888
488,0.....	6 205
490,5.....	6 267
492,0.....	6 332
498,0.....	6 455
502,0.....	6 606
506,0.....	6 745
515,0.....	6 942
517,0.....	7 053
525,0.....	7 274
531,5.....	7 502
535,0.....	7 515
543,5.....	7 829

II. Résultats. — Nous avons mesuré la variation d'enthalpie entre 298 et 553 K de sept alliages de fraction molaire en cadmium comprise entre 0,193 et 0,560. Les résultats, consignés dans le tableau, sont cependant donnés, par simple changement d'origine, par référence à 298 K :

$$\Delta_{298}^{T} H = H(T) - H(298)$$

III. Conclusion. — Sur les sept alliages étudiés, six possèdent une enthalpie dont la variation avec la température révèle l'existence d'une transformation. L'alliage de fraction molaire $x_{\mathrm{Cd}} = 0{,}193$, dont ce n'est pas le cas, est en dehors de la zone de transformations ordre-désordre selon Moore et Raynor (4). L'évolution de l'enthalpie pour les six autres compositions étudiées montre que l'ordre disparaît d'abord progressivement en phase homogène lorsque la température augmente, puis que la transformation se termine de façon isotherme (existence d'une chaleur latente). Les transformations étudiées sont donc de première espèce, conclusion qui est en accord avec le diagramme de phases proposé par Moore et coll (4). Nos résultats permettent de chiffrer les températures critiques et l'enthalpie des transformations ainsi que les capacités thermiques des alliages ordonnés et désordonnés.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) Le magnésium avait une pureté 3 N et le cadmium 5 N.

(2) Les échantillons d'alliages ont été analysés au Centre de Recherches de l'Aluminium (Voreppe, Isère) grâce à l'amabilité de la Société « Aluminium Péchiney ».

(3) R. Hultgren et coll., *Selected Data on Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, J. Wiley, New York, 1963.

(4) A. Moore et G. V. Raynor, *Acta Metallurg.*, 5, 1957, p. 601.

Centre de Recherche
de Microcalorimétrie et de Thermochimie
du C.N.R.S.,
26, *rue du* 141e *R.I.A.*,
F-13003 *Marseille.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Le nombre des hydrocarbures polybenzéniques ayant un graphe caractéristique en forme de chaîne.* Note (*) de M. **Dennis H. Rouvray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous utilisons le lemme de Burnside pour énumérer les hydrocarbures polybenzéniques qui possèdent des structures non ramifiées et non cycliques. Les structures énumérées se forment en chaînes simples de noyaux benzéniques.

Nous recherchons dans cette Note une classe spéciale d'hydrocarbures polybenzéniques. Pour délimiter cette classe, nous utiliserons, pour représenter de telles structures, la représentation introduite par Balaban et Harary [1]. Celle-ci fournit un moyen propre

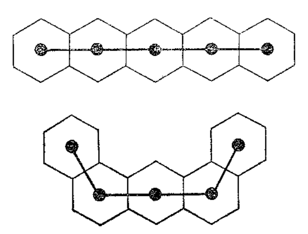


Fig. 1. — La représentation par un graphe caractéristique de deux hydrocarbures polybenzéniques en chaîne.

à la caractérisation de ces structures. Balaban et Harary ont employé un graphe caractéristique, qu'on peut construire par le placement d'un sommet au centre de chaque noyau benzénique. Tous les noyaux attenants ont leurs sommets reliés. Nous considérons ici seulement les structures qui ont un graphe caractéristique en forme de chaîne, ni ramifiée ni cyclique. Dans la figure 1 nous illustrons de tels graphes pour deux structures polybenzéniques.

Bien que les structures dépeintes dans la figure 1 ont des graphes caractéristiques qui sont isomorphiques, les structures elles-mêmes ne sont pas identiques. Cette situation résulte du fait que les graphes caractéristiques ne permettent pas, en général, une différenciation entre deux structures différentes. Afin de marquer la différence entre ces structures, il faut qu'on introduise un facteur géométrique aussi bien que le facteur purement topologique qui comprend des liens parmi les sommets. Il est à remarquer que l'angle entre deux liens est toujours 120 ou 180°, et qu'une différence d'angle signifie une différence de structure. Donc, dans l'énumération de ces structures, il est nécessaire qu'on tienne compte des différences d'angle.

Considérons la construction d'une telle structure. Il est évident qu'après considération des deux premiers noyaux, on peut attacher par la suite chaque noyau nouveau à l'une des trois positions possibles. Parce qu'il y a trois arêtes de ligature, l'augmentation de la structure par l'addition de chaque noyau implique que le graphe caractéristique doit suivre l'une des trois directions possibles : continuer en ligne droite (L), tourner à droite (D), ou tourner à gauche (G). Nous montrons dans la figure 2 une structure typique résultant de ce procédé.

De toutes les structures qu'on peut dessiner par ce procédé, il faudra déterminer celles qui ne sont pas chimiquement équivalentes. Nous pouvons atteindre ce but par une considération des opérations de symétrie qu'on peut exécuter sur ces structures. Pour une structure en chaîne quelconque, il y a quatre opérations [2], à savoir (i) l'opération identité, (ii) la rotation par 180° autour d'un axe perpendiculaire au plan de la structure, (iii) la rotation par 180° autour d'un axe qui traverse les deux premiers sommets rectilignes, et (iv) la combinaison des opérations (ii) et (iii). Pour la structure illustrée ci-dessous (*fig.* 2), ces opérations engendrent les quatre configurations que nous illustrons dans la figure 3.

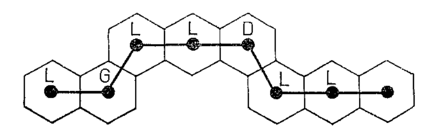


Fig. 2. — La construction d'un hydrocarbure polybenzénique en chaîne par l'addition des noyaux à l'une des trois positions possibles.

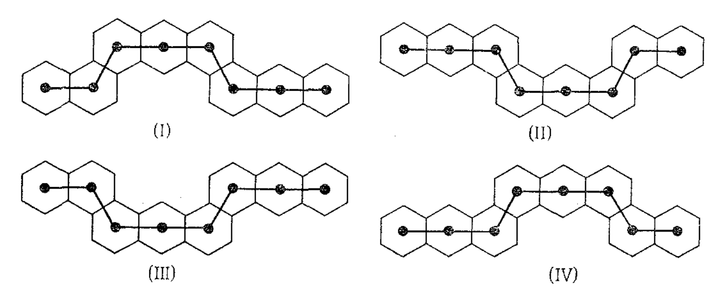


Fig. 3. — Les quatre configurations résultantes des quatre opérations de symétrie qu'on peut exécuter sur la structure dans la figure 2.

Les quatre configurations de la figure 3 représentent les quatre permutations possibles d'un groupe de permutation P [3]. Ce groupe P se forme des lettres L (ligne droite), D (droite), et G (gauche), comme l'on peut voir par référence à la figure 2. Par exemple, la structure dans cette figure peut se représenter par l'ensemble de lettres S, où

$$S = \{L, G, L, L, D, L, L\}.$$

Les opérations de symétrie exécutées sur les structures en chaîne changeront la série des lettres dans S. En fait, chaque opération exhibera une permutation distinct des lettres. Donc pour les structures caractérisées ci-dessus, les opérations engendrent un groupe de permutations d'ordre quatre.

Admettons que l'ensemble S comprenne $n+2$ éléments. Or, l'opération identité correspond à laisser invariable la série des éléments, mais les autres opérations la changeront. L'opération de rotation (ii) correspond à la série en sens inverse des $n+2$ éléments; l'opération de rotation (iii) correspond à la série où la lettre D remplace toujours la lettre G et réciproquement; et l'opération (iv) correspond à la série en sens inverse avec chaque D remplacé par G et chaque G remplacé par D. Pour énumérer le nombre des structures en chaîne différentes, on doit enfin considérer les séries d'éléments qui restent invariantes pour chaque opération de symétrie.

Nous utiliserons à cet effet le lemme de Burnside ([4]). Ce lemme pose que le nombre des classes d'équivalence ou orbites N pour un groupe de permutation P égal à

$$N = |P|^{-1} \sum_{\alpha \in P} j_1(\alpha),$$

où $|P|^{-1}$ désigne l'ordre du groupe P, α est une permutation de P, et $j_1(\alpha)$ est le nombre de séries fixes par la permutation α, c'est-à-dire le nombre de cycles de longueur un pour cette permutation ([5]). Considérons maintenant le nombre de séries qui ne seront pas changées par chaque des quatre opérations de symétrie décrites.

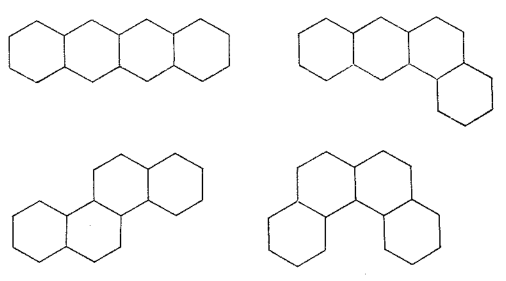


Fig. 4. — Une représentation des quatre différents hydrocarbures polybenzéniques en chaîne qui contiennent quatre noyaux benzéniques.

Le nombre de séries qui restent invariantes pour l'opération (i) est simplement le total des structures qu'on peut dessiner. Des $n+2$ noyaux benzéniques que nous considérons, les deux premiers peuvent se joindre d'une seule manière. Après cela, chaque noyau peut être joint à l'une des trois positions possibles. Le total des structures qu'on peut dessiner monte à 3^n. L'opération (ii) laissera en tout $3^{n/2}$ structures invariantes, parce qu'on doit considérer la moitié des n noyaux benzéniques qu'on peut ajouter aux deux premiers. Nous représenterons plus loin ce résultat comme $3^{[n/2]}$, car il faut qu'on prenne seulement la partie intégrale de la fraction $n/2$. L'opération (iii) laissera une seule structure invariante, à savoir celle de la forme dans laquelle toutes les lettres de la série sont L. La quatrième opération entraîne la considération des $n+1$ noyaux qu'on peut ajouter au premier. Le nombre des structures invariantes en ce cas est $3^{[n+1/2]}$.

TABLEAU

Nombre des noyaux benzéniques dans la structure	Nombre des hydrocarbures polybenzéniques en forme de chaîne	Nombre des noyaux benzéniques dans la structure	Nombre des hydrocarbures polybenzéniques en forme de chaîne
1	1	9	574
2	1	10	1 681
3	2	11	5 002
4	4	12	14 884
5	10	13	44 530
6	25	14	133 225
7	70	15	399 310
8	196		

La substitution de ces résultats dans la formule de Burnside (4) donne directement le nombre des structures en chaîne qui sont chimiquement non équivalentes. Pour une structure qui contient $n+2$ noyaux benzéniques ce nombre égal à

$$N = \frac{1}{4}[3^n + 3^{[n/2]} + 1 + 3^{[n+1/2]}].$$

Pour les cas $n \geqq 0$, nous calculons le nombre des structures jusqu'à $n = 13$, c'est-à-dire pour des structures en chaîne qui contiennent jusqu'à quinze noyaux benzéniques. Nous présentons nos résultats dans le tableau, et nous illustrons dans la figure 4 les quatre structures énumérées qui contiennent quatre noyaux benzéniques.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) A. T. Balaban et F. Harary, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2505.
(2) W. F. Lunnon dans *Graph Theory and Computing*, édit. R. C. Read, New York, Academic Press, 1972, p. 87.
(3) I. Grossman et W. Magnus, *Les groupes et leurs graphes*, Paris, Dunod et Cie, 1971, p. 121.
(4) W. Burnside, *Theory of Groups of Finite Order*, 2e édit., Cambridge, Royaume Uni, Cambridge University Press, 1911, p. 191.
(5) C. Berge, *Principes de Combinatoire*, Paris, Dunod et Cie, 1968, p. 100.

Département de Chimie,
University of the Witwatersrand,
Johannesburg,
Afrique du Sud.

CRISTALLOCHIMIE. — *Polymorphisme du métavanadate de cuivre II.* CuV_2O_6. Note (*) de Mme **Danièle Mercurio**, MM. **Jean Galy** et **Bernard Frit**, présentée par M. Jean Wyart.

La transformation polymorphique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du métavanadate CuV_2O_6 a été mise en évidence aussi bien par analyse thermique différentielle que par analyse thermoradiocristallographique. La variété basse température CuV_2O_6 α de symétrie triclinique (groupe spatial P $\bar{1}$) se transforme réversiblement à 628 $\pm$ 5°C en la variété haute température CuV_2O_6 β de symétrie monoclinique (groupe spatial C2).

Dans le cadre d'une étude structurale des composés oxygénés du cuivre et du vanadium nous avons été amenés à déterminer la structure cristalline du métavanadate de cuivre CuV_2O_6 [1]. De symétrie monoclinique (groupe spatial C 2) la structure décrite est d'un type voisin de celui de la brannérite [2]. Par la suite nous signalions que ce composé présentait une autre variété allotropique, stable à température ordinaire, de symétrie triclinique [3]. Peu après, s'aidant des résultats acquis pour la variété monoclinique, C. Calvo et D. Manolescu [4] déterminaient la structure très proche de la variété triclinique. De manière à bien préciser l'existence et les caractéristiques de cette transformation polymorphique, nous avons entrepris de manière simultanée l'étude thermoradiocristallographique et l'analyse thermique différentielle de CuV_2O_6.

Étude thermoradiocristallographique. — L'étude de l'évolution en fonction de la température de la structure cristalline de CuV_2O_6 a été réalisée sous courant d'oxygène à l'aide d'une chambre Guinier-Lenné et d'un diffractomètre automatique à poudre muni d'une platine chauffante. Deux domaines de température peuvent être distingués.

Tableau I

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}
0 0 1	6,07	6,09	ttf
2 0 0	4,294	4,29	m
2 0 $\bar{1}$	4,280		
1 $\bar{1}$ 0	3,336	3,338	m
1 1 0	3,225	3,224	m
1 1 $\bar{1}$	3,088	3,089	f
2 0 1	3,042	3,041	F
0 0 2	3,037		
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,034	3,028	TF
2 0 $\bar{2}$	3,027		
1 $\bar{1}$ 1	2,825	2,825	m
1 1 1	2,657	2,658	m
1 1 $\bar{2}$	2,441	2,441	tf
1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	2,347	2,333	f
3 $\bar{1}$ $\bar{1}$	2,331		
4 0 $\bar{1}$	2,291	2,286	m
3 $\bar{1}$ 0	2,282		
3 1 $\bar{1}$	2,277	2,278	m
3 1 0	2,177	2,179	tf
2 0 2	2,151	2,147	f
4 0 0	2,147		
2 0 $\bar{3}$	2,142	2,141	m
4 0 $\bar{2}$	2,140		
3 1 $\bar{2}$	2,089	2,084	f
3 $\bar{1}$ $\bar{2}$	2,084		
0 0 3	2,025	2,024	mF
3 $\bar{1}$ 1	1,983	1,985	tf
3 1 1	1,879	1,875	mf
1 1 $\bar{3}$	1,873		
4 0 $\bar{3}$	1,824	1,825	mF
1 $\bar{1}$ $\bar{3}$	1,800	1,801	f
0 2 0	1,774	1,774	f

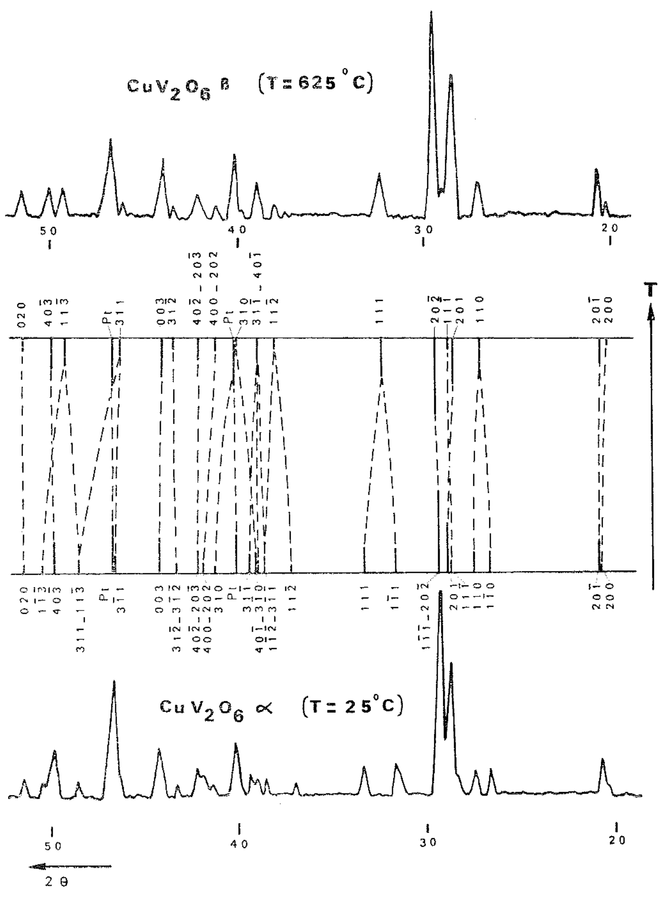


Fig. 1

(*a*) $t < 625$°C. — A la température ambiante le diffractogramme X (CuK_α) de CuV_2O_6 représenté à la figure 1 s'indexe dans le système triclinique (tableau I). L'affinement des paramètres cristallins conduit aux valeurs suivantes :

$$a = 9{,}17(1)\,\text{Å}, \qquad b = 3{,}555(4)\,\text{Å}, \qquad c = 6{,}485(5)\,\text{Å}.$$

$$\alpha = 92{,}28(5)°, \qquad \beta = 110{,}30(5)°, \qquad \gamma = 91{,}78(5)°.$$

Ces paramètres correspondent en fait à une maille double, la maille élémentaire se déduisant aisément de la précédente par application des relations vectorielles suivantes :

$$\vec{a}_{\text{élém.}} = \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}, \qquad \vec{b}_{\text{élém.}} = \frac{-\vec{a}+\vec{b}}{2}, \qquad \vec{c}_{\text{élém.}} = \vec{c}.$$

Ce doublement se traduit par l'existence d'une pseudo-règle d'extinction pour l'ensemble des raies $h\,k\,l\,(h + k \neq 2\,n)$.

Quand la température croît, le diffractogramme évolue de manière continue. Cette évolution est représentée par les traits pointillés de la figure 1.

(*b*) $t \geqq 625$°C. — Le diffractogramme X de CuV_2O_6 à 625°C est représenté à la partie supérieure de la figure 1. Les raies d'indexations $h\,k\,l$ et $h\,\bar{k}\,l$ distinctes tant que la température était inférieure à 625°C sont alors confondues, phénomène caractéristique du passage d'une symétrie triclinique à une symétrie monoclinique. A cette température les paramètres

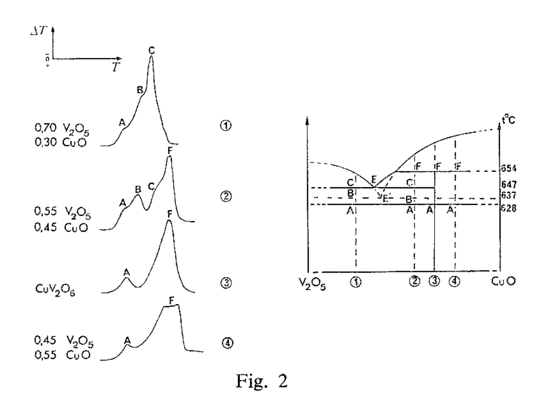


Fig. 2

cristallins obtenus par indexation du diffractogramme correspondant (tableau II) sont les suivants :

$$a = 9{,}27\,(1)\,\text{Å}, \qquad b = 3{,}548\,(4)\,\text{Å}, \qquad c = 6{,}525\,(6)\,\text{Å}, \qquad \beta = 108{,}8\,(1)°.$$

La règle d'extinction $(h + k \neq 2\,n)$ toujours maintenue est alors compatible avec les groupes spatiaux C 2, C *m* et C 2/*m*.

TABLEAU II

$h\,k\,l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}	$h\,k\,l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}
$2\,0\,0$.......	4,386	4,38	f	$3\,1\,0$.......	2,256	2,257	f
$2\,0\,\bar{1}$.......	4,289	4,29	m	$2\,0\,2$.......	2,211	2,201	mf
$1\,1\,0$.......	3,290	3,29	m	$4\,0\,0$.......	2,193		
$2\,0\,1$.......	3,130	3,13	F	$2\,0\,\bar{3}$.......	2,149	2,147	m
$0\,0\,2$.......	3,087	3,07	f	$4\,0\,\bar{2}$.......	2,145		
$1\,1\,\bar{1}$.......	3,062			$3\,1\,\bar{2}$.......	2,086	2,085	f
$2\,0\,\bar{2}$.......	3,027	3,027	TF	$0\,0\,3$.......	2,058	2,058	F
$1\,1\,1$.......	2,768	2,766	m	$3\,1\,1$.......	1,967	1,968	f
$1\,1\,\bar{2}$.......	2,401	2,396	f	$1\,1\,3$.......	1,848	1,846	m
$4\,0\,\bar{1}$.......	2,316	2,315	m	$4\,0\,\bar{3}$.......	1,823	1,824	m
$3\,1\,\bar{1}$.......	2,313			$0\,2\,0$.......	1,774	1,774	mf

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (ATD). — Toutes les analyses ont été effectuées sous atmosphère d'oxygène avec une vitesse de chauffage de 150°C/h, sur des échantillons pulvérulents de 200 mg, préalablement recuits à 600°C.

Lors de la montée en température, la courbe ATD de CuV_2O_6 (*fig.* 2) présente à 628°C, légèrement en-dessous de la température de fusion ($t_F = 654$°C) un faible pic endothermique. La courbe obtenue au refroidissement s'avère beaucoup plus complexe en raison

d'une réduction partielle du composé. Le spectre X du produit fondu révèle, outre la présence des produits de réduction, celle de V_2O_5 et de la variété α de $Cu_2V_2O_7$, fait caractéristique d'une fusion non congruente de CuV_2O_6.

Bien que sensiblement différents, tous les diagrammes d'équilibre du système $CuO-V_2O_5$ antérieurement publiés, révèlent la présence d'un eutectique situé entre CuV_2O_6 et V_2O_5 pour des températures variant de 615° à 630°C suivant les auteurs [([5]), ([6]), ([7])]. Malgré le recuit prolongé de CuV_2O_6 un résidu de cet eutectique pouvait se manifester sur la courbe d'analyse. Aussi avons-nous effectué une étude plus complète du système pour des compositions voisines du rapport $CuO/V_2O_5 = 1$. Étant donné le faible intervalle de température dans lequel se manifestent les phénomènes thermiques enregistrés, l'interprétation des diverses courbes s'avère complexe. Toutefois, le diagramme théorique proposé à la figure 2 peut rendre compte qualitativement des résultats expérimentaux en admettant la présence probable d'un eutectique métastable E' responsable des perturbations (pic B) constatées, essentiellement sur les courbes 1 et 2. Dans ces conditions un résidu de l'eutectique E ne pouvant être responsable du pic endothermique A présent à la même température sur chaque courbe, ce dernier est certainement la conséquence d'une transformation polymorphique du composé CuV_2O_6.

Cette étude permet donc de conclure à l'existence pour CuV_2O_6, de deux variétés cristallines, la variété α basse température de symétrie triclinique se transformant à 628° ± 5°C en la variété β monoclinique, structuralement peu différente. La transformation de type paramorphique ne met en jeu qu'une quantité d'énergie minime, ce qui explique la très faible amplitude du pic A observée sur les courbes enregistrées.

MM. Bouaziz et Perez nous ont apporté leur précieuse collaboration.

(*) Séance du 17 novembre 1975.

([1]) D. Lavaud et J. Galy, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 134-135.

([2]) R. Ruh et A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 974-978.

([3]) D. Mercurio et B. Frit, *Communication orale à la Société chimique de France. Sur le polymorphisme des vanadates de cuivre II* (Assemblée générale annuelle des 23, 24, 25 mai 1973, Marseille).

([4]) C. Calvo et D. Manolescu, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 1743-1745.

([5]) C. Brisi et A. Molinari, *Ann. Chem.*, Rome, 48, 1958, p. 263-269.

([6]) P. Fleury, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 819-830.

([7]) Y. Y. Ivanova, Y. B. Dimitriev, M. R. Marinov et D. Stavrakieva, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 27, n° 4, 1974, p. 491-494.

D. M. et B. F. :
Laboratoire de Chimie structurale,
U.E.R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges;*

J. G. :
Laboratoire de Chimie de Coordination,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Localisation des ions* Mn^{2+} *dans des fluoroapatites calciques synthétiques, préparées par différentes réactions chimiques.* Note (*) de MM. **Torabali Baratali**, **Jean-Claude Heughebaert**, **Jocelyn Seriot** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Différentes méthodes de dopage de fluorapatites calciques polycristallines par des ions Mn^{2+} permettent d'envisager une localisation préférentielle dans l'un ou dans l'autre des deux sites cationiques du réseau. On montre que la localisation s'effectue cependant dans les sites Ca (I).

On sait que le réseau de la fluorapatite calcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ présente deux types de sites cationiques. Les quatre sites Ca (I) par maille sont relativement éloignés du tunnel du réseau, et possèdent la symétrie C_3. Les six sites Ca (II) par maille sont situés en bordure du tunnel et présentent la symétrie C_{1h} (1).

Lorsqu'on se propose d'introduire dans le réseau de la fluorapatite un dopant tel que Mn^{2+}, on peut faire intervenir des réactions chimiques susceptibles de conduire à une localisation de ces ions soit dans les deux sites, soit préférentiellement dans les sites Ca (II).

Des réactions par voie sèche, sous atmosphère inerte ont été mises en œuvre entre le phosphate tricalcique apatitique (2) et le fluorure de calcium. La température a été montée progressivement de telle manière que les réactions se produisent avant que le phosphate tricalcique apatitique se transforme en phosphate tricalcique anhydre β rhomboédrique. De plus, les produits ont été portés à 900°C au maximum afin de limiter la diffusion des ions dans le réseau.

Les deux méthodes de synthèse utilisées se différencient par la localisation initiale des ions Mn^{2+} dans les réactifs, et on peut s'attendre à des résultats différents : en effet, les réactions utilisées sont topochimiques.

La première réaction de synthèse de la fluorapatite dopée, consiste à faire réagir du fluorure de calcium avec du phosphate tricalcique apatitique dopé selon la réaction :

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{array}{l} Ca_{9-x}Mn_x(HPO_4)(PO_4)_5(OH)+CaF_2 \;\rightarrow\; Ca_{10-x}Mn_x(PO_4)_6F_2+H_2O\nearrow \\ \qquad\qquad\qquad (x=0,1). \end{array} \right.$$

Dans ces conditions les ions Mn^{2+} peuvent se localiser dans les deux sites.

La deuxième réaction consiste à faire réagir le phosphate tricalcique apatitique non dopé soit avec du fluorure de calcium dopé, soit avec un mélange de fluorure de calcium et de fluorure de manganèse (II) :

$$\text{(II)} \quad \left\{ \begin{array}{l} Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)+(Ca_{1-x}Mn_x)F_2 \;\rightarrow\; Ca_{10-x}Mn_x(PO_4)_6F_2+H_2O\nearrow \\ \qquad\qquad\qquad (x=0,1). \end{array} \right.$$

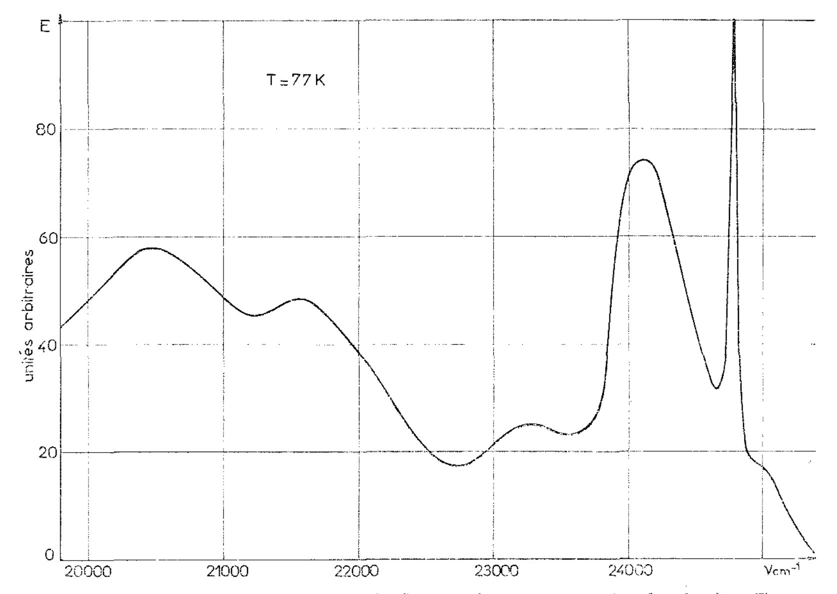
Dans ces conditions les ions Mn^{2+} peuvent se localiser dans les sites Ca (II). En effet, lors de la réaction les ions Mn^{2+} et Ca^{2+} pénètrent le long du tunnel de l'apatite et viennent se placer dans les sites lacunaires Ca (II) de l'apatite.

La symétrie du site occupé par l'ion Mn^{2+} dans les fluorapatites dopées par les deux réactions précédentes a été déterminée par spectroscopie de luminescence.

La figure montre le spectre d'excitation de la fluorapatite dopée, obtenue à l'aide de la réaction (I). Il faut noter que ce spectre est en réalité la superposition des spectres de polarisation π et σ, du fait de l'orientation variable des cristallites par rapport au champ électrique ([3]). Le tableau rassemble les énergies des transitions observées et leurs attributions.

Énergies (cm^{-1})	Attribution	Énergies (cm^{-1})	Attribution	Énergies (cm^{-1})	Attribution
20 450 21 550	$^4T_1$ (^4G)	23 250 24 100	$^4T_2$ (^4G)	24 780	^4E (^4G)
				25 000	$^4A_1$ (^4G) ?

Ce spectre possède une bande très intense et très étroite vers 24 780 cm^{-1} (4 036 Å), caractéristique de l'ion Mn^{2+} dans un site Ca (I) [([3]), ([4])]. Ce spectre ne présente pas de



Spectre d'excitation du Mn^{2+} dans la fluorapatite, préparée selon la réaction (I).

bande vers 24 940 cm^{-1} (4 009 Å) caractéristique de l'ion Mn^{2+} localisé dans un site Ca (II) ([3]), alors que ces sites représentent 60 % de la totalité des sites cationiques du réseau.

Les synthèses effectuées selon la réaction (II) et qui pourraient conduire à une localisation préférentielle des ions Mn^{2+} dans les sites Ca (II), donnent toujours des fluorapatites pratiquement non luminescentes : on constate, en effet, que le spectre d'émission de ces poudres est très faible et noyé dans le bruit de fond. L'absence des fluorescences caractéristiques de l'ion Mn^{2+} dans les sites Ca (I) et Ca (II) ([3]) montre donc que les ions Mn^{2+} n'occupent aucun de ces sites.

L'absence d'ions Mn^{2+} dans les sites Ca (II) s'interprète en remarquant que l'ion Mn^{2+} possède un rayon ionique (r = 0,80 Å) plus petit que l'ion Ca^{2+} (r = 0,99 Å) d'environ 20 % ([5]). Il semble qu'on puisse attribuer à cette différence de rayon ionique, l'inaptitude des ions Mn^{2+} à se fixer dans ces sites. On sait, en effet, que ces ions peuvent occuper

les sites Ca (II) lorsque les apatites contiennent des ions Mn^{2+} en forte teneur ([6]), et que dans ces conditions la contraction de la maille entraîne une réduction simultanée du volume des sites Ca (II).

(*) Séance du 3 novembre 1975.

([1]) St. Naray-Szabo, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 387-398.
([2]) J. C. Heughebaert et G. Montel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2923-2924.
([3]) F. M. Ryan, R. C. Ohlmann, J. Murphy, R. Mazelsky, G. R. Wagner et R. W. Warren, *Phys. Review*, B2, 1970, p. 2341-2352.
([4]) J. C. Heughebaert, J. Seriot, B. Joukoff, F. Gaume-Mahn et G. Montel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 615-618.
([5]) R. W. Warren, *Phys. Review*, B2, 1970, p. 4383-4388.
([6]) J. A. Parodi, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 11, 1969, p. 1550-1554.

T. B., J. C. H. et G. M. :
Institut National Polytechnique,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S., n° 263,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex*

et

J. S. :
Université Claude-Bernard de Lyon,
Équipe de Recherche du C.N.R.S., n° 10,
Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction carbothermique du sesquioxyde de lanthane* (1). Note (*) de M. **Germain Male**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction du sesquioxyde de lanthane par le carbone s'effectue avec formation d'un composé intermédiaire, l'oxycarbure $La_2O_2C_2$. Le dicarbure (LaC_2) est le terme final de la réduction.

Deux réactions d'équilibre monovariant sont mises en évidence. Les valeurs thermodynamiques des composés $La_2O_2C_2$ et LaC_2 ont été calculées à partir des mesures des pressions d'équilibre d'oxyde de carbone en fonction de la température.

On sait que la réduction des sesquioxydes des terres rares (Ln_2O_3) par le carbone conduit, sous vide et à haute température, à la formation des dicarbures (LnC_2) suivant la réaction,

(I) $$Ln_2O_3+7\,C \rightarrow 2\,LnC_2+3\,CO.$$

Cependant, l'oxycarbure $Ln_2O_2C_2$ serait, suivant certains auteurs [(2) à (5)], une étape intermédiaire de la réduction.

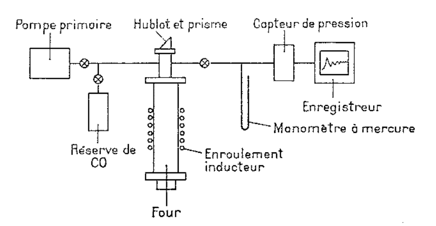


Fig. 1. — Schéma du dispositif d'étude des réactions d'équilibre à haute température.

Selon d'autres [(6), (7)], cet oxycarbure n'apparaîtrait pas au cours de la réduction.

Par ailleurs, d'autres oxycarbures que $Ln_2O_2C_2$ ont été préparés.

D'une manière générale, le système Ln-O-C est encore assez mal connu et, de ce fait, nous avons procédé à l'étude de la réduction du sesquioxyde de lanthane par le carbone en fonction de la pression d'oxyde de carbone. Ce facteur, d'après certains auteurs cités, semble avoir une influence déterminante sur la formation des phases oxygénées.

Le dispositif utilisé pour cette étude, schématisé sur la figure 1 est essentiellement constitué d'une chambre de réaction qui peut être mise sous vide (1.10^{-3} Torr), grâce à une pompe primaire à palettes ou sous pression d'oxyde de carbone de haute pureté (99,995 %).

L'enceinte (*fig.* 2) dont le volume est de 570 cm^3, renferme les divers éléments du four ainsi que le creuset « corps noir » en graphite qui peut être porté à 1850°C environ grâce au rayonnement d'un cylindre concentrique (susceptor) chauffé par induction haute fréquence. L'enceinte est entièrement réfrigérée par circulation d'eau.

La mesure des températures est effectuée par pyrométrie optique. La mesure des pressions est assurée en continu par des capteurs de pressions absolus reliés à un enregistreur, et contrôlée par un manomètre à mercure.

Grâce au dispositif précédent, des essais ont été effectués avec des mélanges de composition correspondant à $La_2O_3+7{,}3\,C$. La concentration en carbone est donc en excès de 5 % par rapport à la stœchiométrie de la réaction (I), de façon à assurer un bon contact entre les phases en fin de réduction.

L'étude de l'évolution de ces mélanges à des températures comprises entre 1 400 et 1 800°C en fonction de la pression d'oxyde de carbone a révélé l'existence de deux réactions d'équilibre :

(II) $$La_2O_3 + 3C \rightleftarrows La_2O_2C_2 + CO,$$

(III) $$La_2O_2C_2 + 4C \rightleftarrows 2LaC_2 + 2CO.$$

Le mélange initial est d'abord soumis à une pression d'oxyde de carbone suffisamment élevée pour que la réduction ne se produise pas à la température choisie pour l'expérience.

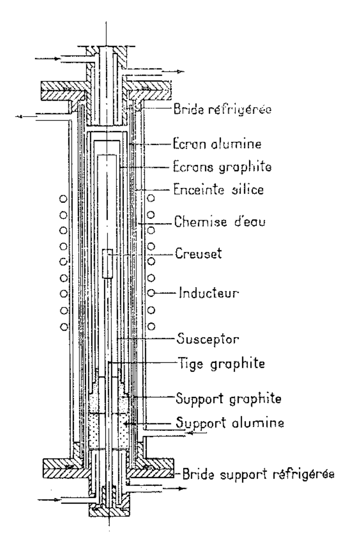


Fig. 2. — Détail du four pour l'étude des équilibres chimiques à haute température.

On effectue ensuite des prélèvements successifs de la phase gazeuse, c'est-à-dire, que l'on diminue progressivement la pression de CO. On observe successivement :

– un premier palier monovariant correspondant à la réaction (II);

– un domaine bivariant dans lequel le sesquioxyde a disparu du mélange solide qui est constitué d'oxycarbure et de carbone;

– un deuxième palier monovariant correspondant à la réaction d'équilibre (III).

En fin de réaction, on obtient la seule phase dicarbure qui peut exister en présence de carbone et d'oxyde de carbone à des pressions inférieures à celles de l'équilibre à la température considérée.

Ce mécanisme a été vérifié avec les diagrammes de diffraction « X » donnés par les phases solides trempées à partir de l'équilibre à divers stades de la réduction.

Étant donné que la phase $Ln_2O_2C_2$ existe du lanthane au gadolinium, on peut supposer que la réduction des sesquioxydes de ces éléments s'effectue suivant le même processus.

Pour chaque palier monovariant, les pressions d'équilibre ont été mesurées en fonction de la température. Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 3 qui donne le logarithme de la pression d'oxyde de carbone en atmosphères, en fonction de l'inverse de la température absolue. Les résultats obtenus par Butherus ([5]) pour la réaction (II), qui diffèrent sensiblement des nôtres, sont représentés en traits interrompus.

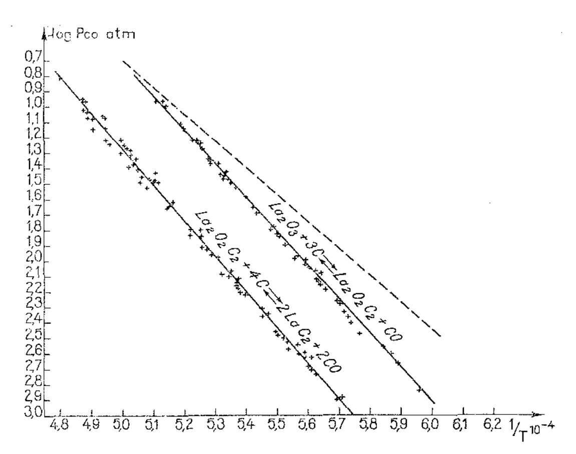


Fig. 3. — Réaction d'équilibre dans le système La-O-C.
— — — Buthérus; ——— nos résultats.

Les équations des droites de régression calculées à partir des points expérimentaux pour les deux réactions, sont les suivantes :

(II) $$\log P_{co} = (10,1 \pm 0,2) - (2,168 \pm 0,032) . 10^4 \frac{1}{T},$$

(III) $$\log P_{co} = (10,3 \pm 0,1) - (2,32 \pm 0,02) . 10^4 \frac{1}{T}.$$

Nous donnons ci-dessous, les caractéristiques principales concernant ces équations :

Équation	Nombre de points expérimentaux	Domaine de température (°C)	Coefficient de corrélation
II.	65	1 404-1 693	0,993
III.	75	1 478-1 771	0,997

Nous avons pu ainsi calculer les valeurs thermodynamiques relatives aux deux réactions, aux températures moyennes :

$$\Delta H^0_{1838}(\text{II}) = 99,1 \pm 1,5 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$\Delta S^0_{1838}(\text{II}) = 46,2 \pm 0,8 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mole}^{-1},$$

$$\Delta H^0_{1906}(\text{III}) = 212 \pm 1,8 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$\Delta S^0_{1906}(\text{III}) = 94,4 \pm 1 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mole}^{-1}.$$

On peut supposer, d'après les résultats portés sur la figure 3, que les variations de chaleur spécifique des deux réactions sont nulles ($\Delta Cp = 0$), ce qui permet de calculer

les chaleurs et les enthalpies libres de formation des composés formés, à la température de référence :

(*a*) $La_2O_2C_2$.

	Réaction II	Réaction III
$\Delta H_f^0 (La_2O_2C_2)_s$	$-303,2 \pm 2,3$ kcal.mole^{-1}	$-307,8 \pm 8$
$\Delta G_f^0 (La_2O_2C_2)_s$	$-289,7 \pm 3$ kcal.mole^{-1}	$-292,8 \pm 9,5$

Les résultats obtenus grâce aux deux réactions d'équilibre sont en bon accord.

(*b*) LaC_2. – En additionnant les deux réactions, on peut calculer directement les valeurs relatives au dicarbure de lanthane

$$\Delta H_f^0 (LaC_2)_s = -19,2 \pm 2,6 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$\Delta G_f^0 (LaC_2)_s = -20,2 \pm 3,3 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$\Delta H_f^0 (LaC_2)_s = -20,5 \pm 6 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad (3^e \text{ loi}).$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui ont été sélectionnés par Gschneidner Jr. ([8]) et qui proviennent des mesures de vaporisation effectuées sur les dicarbures des terres rares :

$$\Delta H_f^0 (LaC_2)_s = -21,5 \pm 2,5 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$\Delta G_f^0 (LaC_2)_s = -21,7 \pm 3 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

La cohérence de l'ensemble des valeurs calculées tend à prouver la validité des résultats expérimentaux obtenus et des approximations introduites dans les calculs.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

([1]) Ce travail a été effectué au laboratoire de l'Énergie Solaire du C.N.R.S., 66120 Odeillo - Font-Romeu.

([2]) A. D. Butherus, R. B. Leonard, G. L. Buchel et H. A. Eick, *Inorg. Chem.*, 9, 1966, p. 1567.

([3]) G. N. Makarenko, P. I. Kripyakevich, Yu. B. Kuzma et T. Ya. Kosolapova, *Zr. Prikl. Kim.*, 39, 1966, p. 2395.

([4]) F. Leprince-Ringuet, *Ann Chim.*, 2, 1967, p. 297.

([5]) A. D. Butherus et H. A. Eick, *J. Anorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, p. 1925.

([6]) N. L. Antonova et V. S. Kutsev, *Zh. Fiz. Khim.*, 46, 1972, p. 2689.

([7]) G. A. Kyshturaeva, E. I. Smagina et V. S. Kutsev, *Zh. Fiz. Khim.*, 43, 1969, p. 2400.

([8]) K. A. Gschneidner Jr. et N. Kippenhan, *Thermochemistry of the Rare Earth Carbides, Nitrides and Sulfides for Steelmaking*, IS. RIC-5, 1971.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C.N.R.S.,
66120 *Odeillo Font-Romeu.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la structure sur l'occupation du site tétraédrique par les ions* Mn^{+2} *et* Zn^{+2}, *dans le système* Mn_3O_4-Zn_2SnO_4. Note (*) de MM. **Marc Nogues** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le système Mn_3O_4-Zn_2SnO_4 existent deux domaines de phases de structure différente. Dans chaque domaine, l'affinité tétraédrique du manganèse, par rapport au zinc, varie en fonction de la composition; le passage d'un domaine structural à l'autre s'accompagne d'une inversion brusque de la tendance tétraèdrique relative des cations Zn^{+2} et Mn^{+2}.

Les résultats expérimentaux, relatifs à la méthode de synthèse et à la détermination des propriétés des solutions solides $t.Mn_3O_4+(1-t).Zn_2SnO_4$, ont été présentés au préalable [(1), (2)] dans le cadre de l'étude de l'effet Jahn-Teller (3) dans les systèmes $MeMn_2O_4$-Me_2SnO_4. Cependant ces résultats permettent également d'étudier l'aspect compétitif entre les ions Mn^{+2} et Zn^{+2} à occuper les sites tétraédriques. Toutes les données concernant le système Mn_3O_4-Zn_2SnO_4 conduisent au tableau, ci-dessous, qui présente la répartition des ions Mn^{+2} et Zn^{+2} entre les sites tétraédriques A et octaédriques B, $2t.Mn^{+3}$ et $(1-t).Sn^{IV}$ étant toujours en site B.

TABLEAU

t	Zn^{+2} (A)	Mn^{+2} (A)	Zn^{+2} (B)	Mn^{+2} (B)
0	1	0	1	0
0,1	0,90	0,10	0,90	0
0,2	0,80	0,20	0,80	0
0,3	0,70	0,30	0,70	0
0,4	0,75	0,25	0,50	0,10
0,5	0,70	0,30	0,30	0,20
0,6	0,60	0,40	0,20	0,20
0,7	0,50	0,50	0,10	0,20
0,8	0,40	0,60	0	0,20
0,9	0,20	0,80	0	0,10
1	0	1	0	0

Précision : $\pm$ 0,05.

On rappelle que les composés sont préparés par recuits sous vide à 1 100°C, suivis d'un refroidissement très rapide (1); si les recuits sont effectués à l'air, on vérifie expérimentalement que tous les ions Mn^{+2} placés en site B s'oxydent en Mn^{+3} (2).

La figure 1 présente l'évolution de la concentration des ions Mn^{+2} en site A. Il apparaît clairement aux extrémités de ce diagramme une tendance très nette du manganèse pour le site tétraèdrique si $t \leqq 0,30$, ou du zinc si $t \geqq 0,80$. Pour analyser plus précisément le phénomène au centre du diagramme la figure 2 présente la variation, en fonction de la composition, du terme $k = \Delta[Mn^{+2}]_A/\Delta t$ qui est la fonction dérivée de $[Mn^{+2}]_A = f(t)$. Sur la courbe $k = f(t)$, on distingue deux domaines de variations :

$t < 0,50$: k varie très rapidement de 1 à 0 pour $t > 0,30$, c'est-à-dire qu'il y a inversion de tendance, et l'affinité du zinc, pour le site A, devient supérieure à celle du manganèse.

$t > 0,50$: comme dans le domaine précédent, la valeur de k, égale à 1 pour $t < 0,80$, varie brusquement; l'affinité tétraédrique du manganèse, d'abord supérieure, devient inférieure à celle du zinc. On remarque que la valeur de k devient supérieure à 1 pour

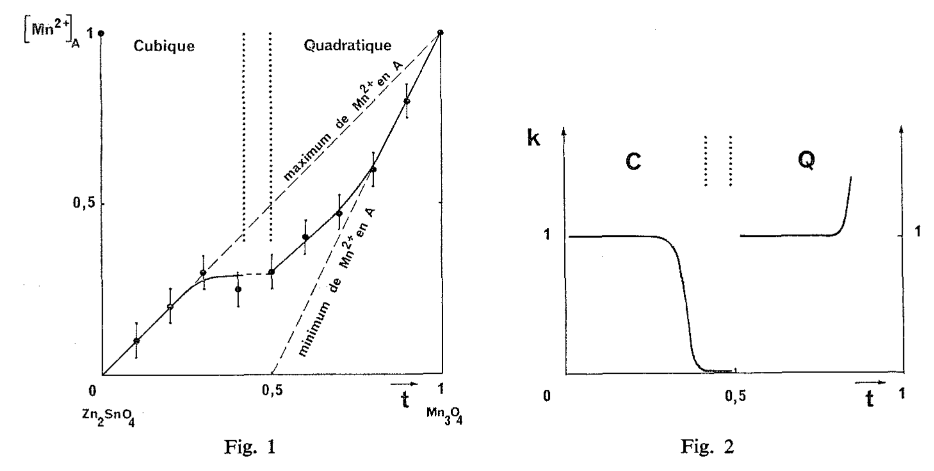


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Concentration d'ions Mn^{+2} en site A en fonction de t.

Fig. 2. — Variation de $k = \Delta [Mn^{+2}]_A/\Delta t$.

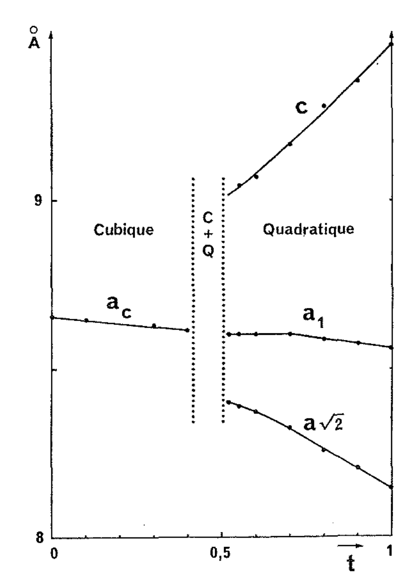


Fig. 3. — Évolution des paramètres du système Mn_3O_4-Zn_2SnO_4.

$t > 0,80$; ceci est dû à un phénomène de composition : la substitution entraîne une variation de $2\,\Delta t Zn^{+2}$, quantité placée en site A, pour une augmentation totale de $\Delta t Mn^{+2}$, de sorte que du manganèse se déplace des sites octaédriques vers les sites tétraédriques.

Dans les deux domaines, la tendance tétraédrique du manganèse est tout d'abord supérieure à celle du zinc, puis inférieure. Le passage d'une zone de composition à l'autre

se traduit par une discontinuité : il y a inversion des affinités relatives des cations Zn^{+2} et Mn^{+2}; or chaque domaine, ainsi délimité, correspond à une structure cristalline bien déterminée ([2]) : structure cubique (F *d* 3 *m*) pour $t \leqq 0,40$, et structure quadratique ($I4_1$/amd) pour $t \geqq 0,50$. Le taux d'occupation du site A par Zn^{+2} et Mn^{+2} est fonction de la composition et de la structure.

Une illustration parfaite de cette inversion est donnée sur la figure 3 par la variation du paramètre a_1, qui est égal à la racine cubique du volume de la maille cristalline, dans le domaine quadratique : $0,50 \leqq t \leqq 1$. On remarque deux pentes différentes pour $t < 0,8$ et $t \geqq 0,80$, ce qui est caractéristique de deux mécanismes de substitution.

En général tous les spinelles du type $ZnMe_2O_4$ sont directs, tandis qu'il existe une inversion partielle dans quelques composés $MnMe_2O_4$ ([4]); la tendance tétraédrique du zinc paraît plus forte que celle du manganèse. Cependant, dans le cas du système Mn_3O_4-Zn_2SnO_4, il ne peut y avoir d'ambiguïté sur le fait que l'affinité du manganèse est parfois supérieure à celle du zinc, car les quantités d'ions Mn^{+2} placés en site A sont importantes et résultent de déterminations pondérales, cristallographiques et magnétiques ([2]).

Ce travail montre que la notion d'affinité d'un cation pour un site cristallographique est une propriété évolutive qui dépend de l'action conjuguée du traitement thermique, de la nature et du nombre des autres cations et aussi du type de structure dans lequel ce cation est engagé.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

([1]) P. Nogues et P. Poix, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1117.

([2]) M. Nogues et P. Poix, *J. Solid State Chem.*, 13, n° 3, 1975, p. 245-251.

([3]) H. A. Jahn et E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 161, 1937, p. 220.

([4]) Landolt-Börnstein, *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, part *b*, 4, G III, Springer-Verlag, Berlin, 1970.

Équipe de Recherche n° 83 *du C.N.R.S.*,
Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Université de Paris XI,
Centre scientifique d'Orsay,
91405 *Orsay*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le diphosphure de béryllium* BeP_2.

Note (*) de MM. **Jean David** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage progressif jusqu'à 1 000°C de mixtes Be-P dans lesquels le pourcentage molaire de phosphore rouge est inférieur à 50 permet d'isoler BeP_2 sous forme monocristalline. Ce composé chimiquement très stable possède un diagramme de poudre que l'on peut indexer en adoptant une maille de paramètres : $a = b = 3{,}546$ Å et $c = 15{,}01$ Å. Les premières études structurales conduisent cependant à une maille plus importante.

La première étude du système Be-P est due à von Stackelberg et Paulus [1] qui, par passage d'hydrogène chargé de vapeur de phosphore sur du béryllium porté à 700°C, ont isolé Be_3P_2 et le décrivent comme isotype de Mg_3P_2 (structure antibixbiyte : $a = 10{,}15$ Å) [2].

Récemment El Maslout [3] a repris ce travail. Par élévation graduelle de la température d'un mélange de béryllium et de phosphore jusqu'à 700°C ou action progressive à cette température de la vapeur de phosphore sur du béryllium, il obtient Be_3P_2 qui serait quadratique : $a = b = 10{,}22$ Å, $c = 20{,}39$ Å; groupe spatial : $I4_1/acd$. Be_3P_2 serait donc isotype de Zn_3As_2 [[4], [5]] et anti-isotype de $CaMn_6SiO_{12}$ [6] très proche de la braunite Mn_7SiO_{12} [2].

A coté de ce phosphure normal, il apparaît entre 700 et 900°C une phase stable noire, pulvérulente, formulée BeP_2. Sans en publier le diagramme Debye-Scherrer, l'auteur signale que le diagramme de poudre met en évidence une maille pseudo-cubique ($a = 5{,}01$ Å) pour laquelle un ensemble de raies faibles impose une déformation quadratique. Les caractéristiques de cette maille déterminées avec un monocristal sont : $a = b = 7{,}08$ Å, $c = 30{,}07$ Å.

Simultanément, nous avons exploré systématiquement le système binaire Be-P, par chauffage à 1 000°C pendant 24 h, en four vertical, de mélanges en proportions variables de béryllium et de phosphore rouge, homogénéisés et placés dans des tubes de silice qui sont scellés sous vide (10^{-3} Torr). La masse totale initiale n'excède pas 100 mg pour un

TABLEAU

d_{obs} (Å)	I/I₀	h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I₀	h k l	d_{calc} (Å)
3,75	ttf	0 0 4	3,752	1,150	M	3 0 3	1,150
3,45	tf	1 0 1	3,451			2 1 9	1,149
2,89	TF	1 0 3	2,893			2 0 10	1,146
2,38	f	1 1 2	2,378	1,022	f	3 1 6	1,023
2,29	ttf	1 0 5	2,291	0,9639		3 2 3	0,9650
1,875	ttf	0 0 8	1,876			3 0 9	0,9644
1,771	F	2 0 0	1,773			3 1 8	0,9625
		1 1 6	1,771			2 2 10	0,9622
1,602	ttf	2 0 4	1,603	0,8854	f	4 0 0	0,8865
1,506	M	2 1 3	1,511	0,8475	f	4 1 3	0,8476
		1 0 9	1,509			3 2 9	0,8472
		1 1 8	1,502	0,7926	F	4 2 0	0,7929
		0 0 10	1,501			3 3 6	0,7927
1,290	ttf	2 0 8	1,289	0,7753	ttf	4 2 4	0,7758
		1 1 10	1,288				

volume de l'enceinte réactionnelle de 10 cm^3. Les tubes sont portés en 1 h à 500°C, laissés à cette température pendant 10 h puis amenés à 1 000°C par paliers successifs de température maintenus pendant 2 h à des intervalles de 100°C. Une montée brutale de la température entraîne en effet le bris systématique des tubes qu'on observe aussi pour des mélanges de départ dans lesquels le pourcentage molaire de phosphore est supérieur à 50.

En conséquence, on détecte toujours dans le produit final la présence plus ou moins abondante de Be_3P_2, jaune et hygroscopique, à coté d'une phase noire et bien cristallisée, stable à l'air et insoluble dans l'eau et les solutions acides.

Le dosage du béryllium par absorption atomique, après attaque de cette phase nouvelle par l'eau régale à l'ébullition, donne : Be % = 12,65.

Il s'agit de BeP_2 (Be % calculé : 12,69) que notre mode de préparation permet d'obtenir facilement en monocristaux si l'on utilise du béryllium en plaquettes.

Le diagramme de poudre a été obtenu à partir de monocristaux broyés. Il est donné dans le tableau. On y remarque deux séries de raies dont les plus intenses correspondent à une structure adamantine. Nous les avons toutes indexées en adoptant une maille dont les paramètres calculés par la méthode des moindres carrés sont :

$$a = b = 3{,}546_{(1)}\ \text{Å}, \qquad c = 15{,}01_{(1)}\ \text{Å}.$$

Cette maille est huit fois plus petite que la maille proposée par El Maslout. La densité des cristaux mesurée par flottation dans un mélange de 1122-bromoéthane et de tétrachlorométhane ($d = 2{,}49$) est en excellent accord avec la densité calculée pour quatre unités formulaires par maille : $d_{\text{calc}} = 2{,}496$.

L'examen des clichés de Weissenberg et de Buerger révèle en réalité une maille plus volumineuse qui pourrait confirmer celle qu'a proposée El Maslout. Les strates 0 montrent en effet deux séries de taches de diffraction. Les unes sont bien résolues, les autres apparaissent comme des traînées ponctuées qui révèlent un ordre à grande distance.

Des études sur monocristaux sont en cours : BeP_2 possède une concentration en électrons de valence CEV = $[(2\times 5)+2]/3$ et peut donc avoir une structure tétraédrique c'est-à-dire telle que chaque atome y soit tétracoordonné ([7]). De plus, la valeur du rapport du nombre d'électrons de valence au nombre d'anions, égale à 6, indique qu'il existe en moyenne 2 liaisons P—P par anion. On en déduit qu'une structure tétraédrique imposerait à chaque atome de béryllium un environnement de 4 P et à chaque atome de phosphore un environnement 2 Be+2 P. On peut en conséquence prévoir pour BeP_2 des propriétés semiconductrices ([8]).

(*) Séance du 3 décembre 1975.

([1]) M. von Stackelberg et R. Paulus, *Z. Phys. Chem.*, B, 22, 1933, p. 305.
([2]) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, John Wiley and Sons, New York, 1965.
([3]) A. El Maslout, *Thèse d'État*, Nancy, 1974.
([4]) H. Cole, F. W. Chambers et H. M. Dunn, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 685.
([5]) S. Weglowski et K. Lukaszewicz, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Ser. Sc. Chim., 16, 1968, p. 177.
([6]) J. L. Damon, F. Permingeat et J. Protas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1671.
([7]) E. Parthé, *Cristallochimie des structures tétraédriques*, Gordon and Breach, Paris, 1972.
([8]) E. Mooser et W. B. Pearson, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1608.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Essai d'une classification des phosphates sédimentaires africains à partir des différents types d'ions CO_3^{2-} constitutifs de leur matière phosphatée.* Note (*) de M. **Alain Brassens**, présentée par M. Paul Laffitte.

Différents types d'ions CO_3^{2-} notés α, β, γ, sont mis en évidence et dosés dans la fluorapatite carbonatée (Francolite) constitutive de divers phosphates sédimentaires africains. Les minerais d'Afrique du Nord se caractérisent par la présence d'ions CO_3^{2-} α et CO_3^{2-} β — les ions CO_3^{2-} α sont plus abondants dans les minerais tunisiens que dans les marocains. Les minerais du Togo et du Sénégal se caractérisent par la présence des seuls ions CO_3^{2-} γ.

Dans une Note précédente ([2]) nous avons montré l'existence de deux types d'ions CO_3^{2-}, appelés respectivement CO_3^{2-} α et CO_3^{2-} β, dans la matière phosphatée d'un phosphate sédimentaire marocain présentant les caractéristiques structurales et chimiques d'une fluorapatite carbonatée (francolite) [([3]), ([4])].

Les propriétés de ces deux types d'ions CO_3^{2-} établies par analyse thermogravimétrique (TG), analyse thermogravimétrique dérivée (TGD) (1) et analyse des gaz émis au moyen d'une balance à densité de gaz (BDG) ([2]) s'établissent comme suit :

Les ions CO_3^{2-} α ne sont pas sensibles à la pression de vapeur du gaz carbonique régnant dans le four; ils s'éliminent irréversiblement entre 600 et 800°C quelle que soit l'atmosphère dans laquelle a lieu le traitement thermique. Ils ne sont pas sensibles à l'action d'un acide faible en solution aqueuse fortement diluée.

Les ions CO_3^{2-} β sont sensibles à la pression de vapeur du gaz carbonique régnant dans le four et commencent à s'éliminer réversiblement, avant 800°C, dans un gaz neutre, et après 940°C sous CO_2. Ils sont libérés lentement par lessivage dans une solution aqueuse fortement diluée d'un acide faible.

Cette étude a ensuite été étendue aux éléments phosphatés d'autres minerais originaires de divers gisements du Maroc, de Tunisie, du Togo, du Sénégal.

TABLEAU I

	« CO_2 α » (%)	« CO_2 β » (%)	CO_2 total (%)
Maroc I	1,39	4,36	5,75
Maroc II	1,65	1,08	2,73
Maroc III	1,30	3,47	4,77
Maroc IV	1,48	4,47	5,95
Maroc V	1,36	3,21	4,57
Tunisie I	2,35	3,33	5,68
Tunisie II	2,21	4,22	6,43

Le dosage de ces deux espèces, exprimé sous la forme CO_2, a été effectué par analyse thermogravimétrique jusqu'à 1 300°C — et analyse chimique du gaz carbonique total. Le « CO_2 α » est dosé directement, d'après la perte de masse mesurée entre 600 et 800°C. Le « CO_2 β » est obtenu par la différence entre le gaz carbonique total dosé par l'analyse chimique et le « CO_2 α » dosé par thermogravimétrie. Cette méthode par différence a été retenue en raison de la superposition des domaines de température de dégagement du « CO_2 β » et du fluor en fin d'essai.

La matière phosphatée des minerais d'Afrique du Nord que nous avons sélectionnés renferme dans tous les cas les deux types d'ions CO_3^{2-} précédemment mis en évidence ([2]).

L'examen des résultats (tableau I) montre la répartition du « CO_2 α » et du « CO_2 β » dans les échantillons étudiés :

Le « CO_2 α » est plus abondant dans les éléments phosphatés originaires de Tunisie (2,20 et 2,35 %) que dans ceux du Maroc (1,35 à 1,50 %).

Les teneurs en « CO_2 β » s'établissent entre 3,0 et 4,5 % pour les minerais marocains et tunisiens.

Parmi les minerais sélectionnés, l'un d'entre eux, Maroc II, s'individualise nettement par la faible teneur en gaz carbonique total et la répartition différente des deux « types » de gaz carbonique.

– Le « CO_2 α », plus abondant que dans les autres minerais marocains, 1,65 %, se dégage sous balayage de gaz carbonique entre 600 et 970°C, soit dans un domaine de température plus étendu que le « CO_2 α » des autres minerais étudiés.

– Le « CO_2 β » est nettement moins abondant que dans les autres échantillons étudiés – 1,08 %.

Ces caractéristiques sont à rapprocher des conditions de gisement du minerai d'où sont extraits ces éléments phosphatés. On sait que ce minerai a subi, *in situ*, un intense lessivage par les eaux de circulation souterraines. Ce lessivage qui n'a pas affecté les autres minerais retenus a eu pour effet direct l'élimination du « CO_2 β », dont une des propriétés mise en évidence au laboratoire, est précisément sa libération au contact d'une solution aqueuse légèrement acide.

La matière phosphatée des minerais du Togo et du Sénégal diffère des précédentes par les modalités d'élimination du CO_2 qu'elle renferme. Celui-ci se dégage entre 780 et 1 200°C, n'est pas réversible et n'est pas sensible à la pression de vapeur du CO_2 régnant dans le four. Les teneurs en CO_2 obtenues par chimie et thermogravimétrie, peu différentes, s'établissent comme suit : Togo : 1,47 %, Sénégal : 1,78 %.

Si nous retenons comme critère de classification la température de dégagement du gaz carbonique, les ions CO_3^{2-} présents dans ces deux minerais ne s'apparentent ni au CO_3^{2-} α, ni au CO_3^{2-} β, mais constituent une troisième espèce : CO_3^{2-} γ dont les modes de liaison avec la matière phosphatée diffèrent des précédents. Il convient néanmoins de préciser que par ses propriétés de non réversibilité et par l'indépendance de la température de décarbonatation vis-à-vis de la pression de vapeur du gaz carbonique régnant dans le four; le CO_3^{2-} γ de ces deux minerais diffère peu du CO_3^{2-} α des minerais d'Afrique du Nord.

De manière plus approfondie, un rapprochement peut être établi entre le comportement thermique des ions CO_3^{2-} α du minerai lessivé Maroc II et celui des ions CO_3^{2-} γ des minerais du Togo et du Sénégal. Les ions CO_3^{2-} α et CO_3^{2-} γ de ces deux minerais sont libérés dans des domaines de températures voisins et présentent ainsi les mêmes propriétés. Corrélativement, les teneurs en CO_3^{2-} β du minerai Maroc II sont sensiblement abaissées et les teneurs en CO_3^{2-} α sensiblement augmentées par rapport à celles des autres minerais du Maroc, étudiés. Ce minerai remanié constitue ainsi un terme de passage entre les faciès à deux CO_3^{2-} (α et β) et les faciès à CO_3^{2-} γ.

La confrontation de ces résultats à d'autres caractéristiques physiques des minerais étudiés (spectres infrarouges, paramètre de la maille apatitique) permet d'établir un certain nombre de corrélations (tableau II).

TABLEAU II

	Infrarouge bande à 865 cm^{-1}	Paramètre « *a* » (Å)	Type d'ions CO_3^{2-}
Tunisie I	L	9,32	α et β
Tunisie II	L	9,32	
Maroc I	M	9,33	α et β
Maroc III	M	9,33	
Maroc IV	M	9,33	
Maroc V	M	9,33	
Maroc II	F	9,34	α et β α tend vers γ
Togo	F	9,35	γ
Sénégal	F	9,35	

Largeur des bandes infrarouges : L = Large M = Moyen F = Fine

La diminution des teneurs en CO_3^{2-} α et CO_3^{2-} β, puis l'évolution du type CO_3^{2-} α vers le type CO_3^{2-} γ s'accompagnent d'une meilleure organisation de la molécule apatitique qui se traduit par des spectres infrarouges mieux résolus et par l'augmentation du paramètre « *a* » de la maille apatitique qui tend vers celui de la fluorapatite, soit a = 9,38 Å.

L'extension des déterminations effectuées antérieurement sur un minerai marocain, à une série d'autres minerais sédimentaires africains, nous permet de proposer une classification des phosphates étudiés. Cette classification repose sur les différents types d'ions CO_3^{2-} mis en évidence dans la matière phosphatée de ces minerais qui répond à la définition de la francolite. Elle s'établit ainsi :

a. Matière phosphatée renfermant les ions CO_3^{2-} α et CO_3^{2-} β : sous cette rubrique nous classerons les minerais marocains et tunisiens. Ces derniers étant plus riches en CO^{2-} α que les précédents.

b. Matière phosphatée renfermant les ions CO^{-2}_3 γ : sous cette rubrique se rangent les minerais du Togo et du Sénégal.

c. Le minerai Maroc II constitue un terme de transition dans lequel le CO_3^{2-} α évolue vers le stade CO_3^{2-} γ tandis que le CO_3^{2-} β est partiellement éliminé.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) A. BRASSENS, *Thèse*, Université de Nancy, 1974.
(2) A. BRASSENS, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 879.
(3) G. H. MCCLELLAN et J. R. LEHR, *The American Mineralogist*, 54, septembre-octobre 1969.
(4) D. MCCONNELL, *Applied Mineralogy Technische Mineralogy*, 5, Apatite Springer-Verlag, Vien-New York, 1973.

Centre d'Études et de Recherches des Phosphates minéraux, CERPHOS,
27, rue du Pilier,
93300 *Aubervilliers.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du composé* $K_3[(UO_2)_3F_9—H_2O]—2H_2O$.

Note (*) de M. **Sadok Chourou**, Mme **Claudette Bois** et M. **Nguyen Quy Dao**, présentée par M. Paul Bastien.

Le composé $K_3[(UO_2)_3F_9—H_2O]—2H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique de groupe spatial P *m c n* : $a = 12{,}686$ (1); $b = 10{,}444$ (1); $c = 12{,}877$ (1) Å; Z = 4; $d_{th} = 4{,}456$. L'affinement de 2 785 réflexions a conduit à un facteur R de 6,3 %. La structure est composée d'ions K^+, de molécules d'eau et de feuillets d'anions complexes ayant comme motif de base un groupement trinucléaire $[(UO_2)_3—H_2O—F_7—F_{4/2}]_{\infty}^{3-}$.

La structure cristalline du composé $K_3[(UO_2)_3F_9-H_2O]-2H_2O$ a été résolue au cours d'études structurales systématiques des complexes fluorés d'uranyle et alcalins. A notre connaissance, ce composé n'a pas été signalé dans la littérature et nous l'avons

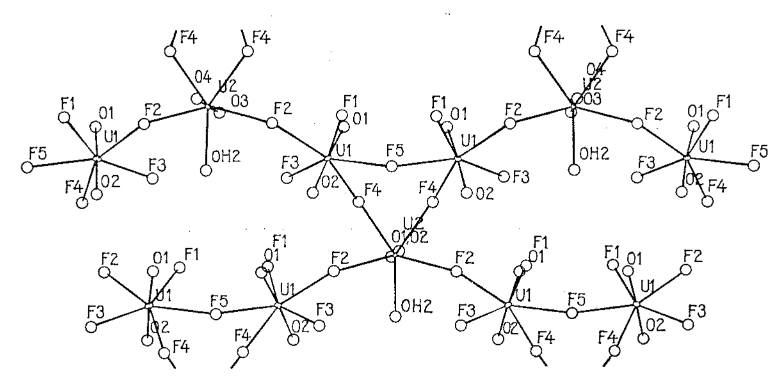


Fig. 1. — La double chaîne hélicoïdale constituant le feuillet d'anion complexe dans la structure du composé $K_3[(UO_2)_3F_9—H_2O]—2H_2O$.

trouvé mélangé avec le composé $K_2[(UO_2)_3F_8-H_2O]-3H_2O$, lors de nos études sur les composés définis du système ternaire $KF-UO_2F_2-H_2O$. Il se présente en très petites quantités sous la forme de cristaux prismatiques jaune-verdâtre à côté des plaquettes caractéristiques du composé $K_2[(UO_2)_3F_8-H_2O]-3H_2O$ (1) lorsque nous avons laissé évaporer à l'air un mélange de solution contenant 1,25 mole de fluorure de potassium pour une mole de fluorure d'uranyle. Il n'a pas été possible de déterminer la composition chimique par les méthodes d'analyse chimique classiques et la formule n'a été établie que lorsque la structure a été résolue.

Le composé cristallise dans le système orthorhombique de groupe spatial P *m c n* : $a = 12{,}686$ (1); $b = 10{,}444$ (1); $c = 12{,}877$ (1) Å. Avec quatre groupements formulaires dans la maille, la densité calculée est de 4,456.

2 785 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles « ENRAF-NONIUS-CAD 4 », pour un angle de Bragg inférieur à 33°, utilisant la longueur d'onde K_α du molybdène.

L'interprétation des sections de la fonction de Patterson a permis de localiser un atome d'uranium en position générale et un en position spéciale 4 *c*. Une série différence tridimensionnelle a fait apparaître trois atomes de potassium dans les positions spéciales 4 *a* et 4 *c*. Puis deux séries différence successives ont permis de localiser les 11 atomes légers (7 en positions générales et 4 en positions spéciales 4 *c*). La distinction entre les atomes de fluor et les atomes d'oxygène s'est faite d'après des critères chimiques et l'affinement de tous les paramètres atomiques a conduit à un facteur de reliabilité R de 6,3 %. Les paramètres et les écarts-type sont donnés dans le tableau.

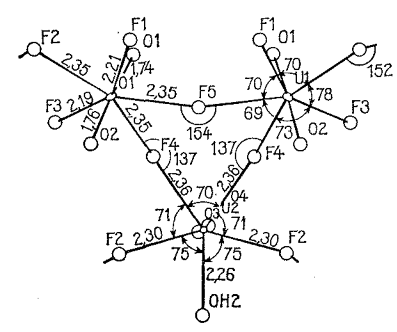


Fig. 2. — Caractéristiques structurales du motif trinucléaire $[(UO_2)_3(H_2O)—F_7—F_{4/2}]_{\infty}^{-3}$ (les angles sont exprimés en degré, les liaisons sont exprimées en Å).

TABLEAU

Paramètres atomiques avec leur écart-type

	x/a	*y/b*	*z/c*	β_{11} (.10^5) ou B
U_1	0,430 36 (7)	0,283 76 (7)	0,226 34 (6)	84 (4)
U_2	0,75	0,113 35 (11)	0,160 39 (8)	27 (4)
K_1	0,5	0,0	0,0	248 (49)
K_2	0,75	0,466 9 (9)	0,311 6 (6)	344 (56)
K_3	0,25	0,238 2 (9)	0,471 9 (7)	267 (48)
F_1	0,377 (1)	0,155 (2)	0,099 (1)	1,5 (3)
F_2	0,575 (1)	0,171 (2)	0,159 (1)	1,7 (3)
F_3	0,557 (1)	0,343 (2)	0,331 (1)	2,5 (4)
F_4	0,357 (1)	0,429 (1)	0,346 (1)	0,9 (2)
F_5	0,25	0,314 (2)	0,194 (2)	0,4 (3)
O_1	0,396 (1)	0,168 (2)	0,317 (2)	2,0 (4)
O_3	0,75	0,116 (3)	0,293 (3)	1,9 (5)
O_4	0,75	0,103 (2)	0,024 (2)	0,2 (3)
O_1 (H_2O)	0,75	0,329 (3)	0,144 (2)	5,2 (6)
O_2 (H_2O)	0,605 (1)	0,133 (1)	0,471 (1)	0,1 (2)

	β_{22} (.10^5)	β_{33} (.10^5)	β_{12} (.10^5)	β_{13} (.10^5)	β_{23} (.10^5)
U_1	74 (4)	24 (5)	13 (5)	13 (4)	— 40 (5)
U_2	46 (8)	13 (5)	0	0	— 3 (6)
K_1	511 (78)	159 (41)	220 (54)	—93 (38	—187 (49)
K_2	437 (80)	140 (41)	0	0	— 66 (48)
K_3	383 (76)	192 (44)	0	0	— 52 (47)

La structure est composée d'ions K^+, de molécules d'eau de cristallisation et de feuillets d'anions complexes. Ceux-ci peuvent être considérés comme formés à partir d'une double chaîne hélicoïdale dont chaque maillon est constitué d'ions complexes $UO_2F_5^{3-}$ ou $(UO_2F_4-H_2O)^{2-}$. La formation de la chaîne est assurée par des condensations suivant un simple pont de fluor (angle $U-F-U = 137°$) analogue à ce qui a été observé dans l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ (2). Il y a deux groupements $UO_2F_5^{3-}$ et deux groupements $(UO_2F_4-HO_2)^{2-}$ dans un pas de l'hélice et deux ponts de fluor simples assurent la jonction des chaînes entre elles (*fig.* 1). Cette structure d'ions complexes fait apparaître un motif trinucléaire de formule $[(UO_2)_3-H_2O-F_7-F_{4/2}]_{\infty}^{3-}$ dans lequel les trois groupements mononucléaires complexes se relient entre eux à l'aide de trois ponts de fluor (*fig.* 2) formant un cycle gauche. Les ions K^+ forment des chaînes qui s'intercalent entre les feuillets d'anions complexes et il existe d'autre part des liaisons hydrogène entre les couches d'ions complexes assurées par les molécules d'eau de cristallisation avec les atomes d'oxygène et de fluor des ionscomplexes.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) S. Chourou, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1976.
(2) H. Brusset, Nguyen Quy Dao et S. Chourou, *Acta Cryst.*, 630, 1974, p. 768-773.

Institut de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et étude par spectroscopie Raman de* Br_2O_5. Note (*) de MM. **Jean-Louis Pascal, André Claude Pavia,** M[me] **Jacqueline Potier** et M. **Antoine Potier,** présentée par M. Fernand Gallais.

Par action directe de l'ozone pur sur le brome, on obtient entre —28 et +4°C un mélange contenant au moins 80 % de Br_2O_5 et au plus 20 % de Br_2O_4. Une structure polymérique analogue à celle de I_2O_5 semble la plus compatible avec le spectre Raman de Br_2O_5.

Nous présentons ici les réactions de l'ozone pur sur le brome entre −100 et +4°C; l'emploi de O_3 pur est nécessaire du fait que l'oxydation ménagée du brome [(1), (2), (3)] ne conduit qu'au degré d'oxydation 4.

Les oxydes formés au cours des réactions brome-ozone ont fait antérieurement l'objet de trois mémoires principaux [(4), (5), (6)] dans lesquels, à partir de synthèses identiques, trois oxydes différents sont signalés : Br_3O_8, BrO_3 et Br_2O_5. Il nous a donc paru utile de reprendre ces travaux afin de préciser la stœchiométrie de l'oxyde ou des oxydes formés et d'étudier leur structure par spectroscopie Raman.

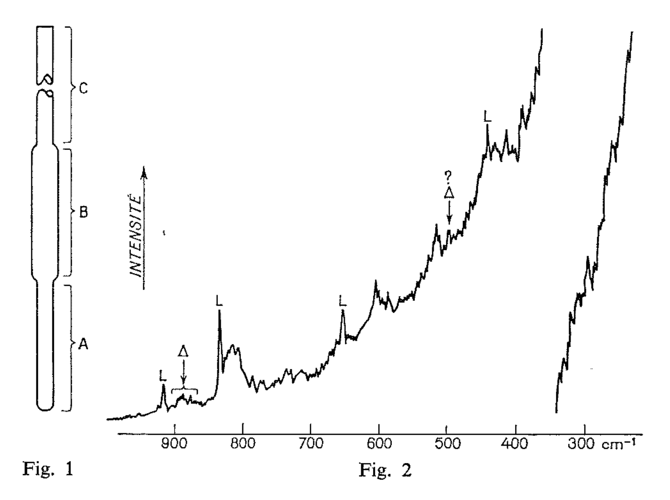


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Diamètres et hauteurs en millimètre : A : 5 et 60; B : 9 et 60; C : 7 et 100.

Fig. 2. — L : Laser; Δ : Br_2O_4.

SYNTHÈSE. — L'appareillage utilisé, en « pyrex », est inspiré du montage déjà décrit (1). Les précautions habituelles (siccité du brome et de l'oxygène, absence de graisses) sont rigoureusement observées. Les synthèses sont effectuées dans le tube Raman reproduit sur la figure 1.

Ozone pur. — Il est obtenu par adsorption-désorption sur un mélange à 50 % de billes de verre de 1 mm de diamètre et de gel de silice [(7), (8)] (28-200 mesh, séché au préalable sous vide à 150°C durant 3 h) contenu dans une colonne de 140 mm de hauteur et 32 mm de diamètre. Ce gel adsorbe à −78°C, sélectivement, l'ozone d'un mélange O_2/O_3 obtenu classiquement; l'ozone désorbé sous vide, est piégé dans un ballon à −180°C.

Déroulement d'une expérience. — (A) Introduction des réactifs dans le tube laboratoire. Une mince pellicule de brome (0,010 g maximum) est répartie à −180°C sur la partie A. Trois à cinq fractions d'ozone pur (0,5 à 0,7 g), préalablement distillées dans le ballon, sont alors introduites dans le réacteur à la même température. Ce dernier, isolé du système par un robinet « ROTAFLO » est alors porté à −100°C à l'aide d'un thermostat à Fréon 11, puis réchauffé progressivement (1 à $2^{\circ}.\mathrm{mn}^{-1}$). (B) Réaction de l'ozone pur sur le brome. Vers −28°C, on observe des taches blanches qui se développent régulièrement et rapidement au détriment du brome. Sur 19 préparations, on a pu observer cinq fois l'intermédiaire rouge déjà signalé ([3]). Si le brome n'est pas réparti de façon homogène, la progression des taches blanches est stoppée par la formation de Br_2O_4, orangé. Afin de s'affranchir de cette réaction parasite, deux expériences ont été tentées en portant d'emblée le réacteur à −25°C, en faisant toutefois subir un temps d'arrêt à −78°C au mélange brome ozone : la réaction, dans ce cas, est instantanée ou explosive.

S'il y a formation de quantité importante de Br_2O_4, on peut par trempes à −50°C et réchauffements jusqu'à −20°C faire disparaître presque totalement celui-ci (disparition de la couleur orangée). La température est alors portée de −28 à 0°C et même +4°C; le composé est dans ce cas d'un blanc très pur. L'oxyde formé est enfin refroidi à −80°C, l'ozone en excès est chassé sous vide et le tube est scellé sous vide à −180°C et conservé à cette température. 3 à 19 mg d'oxyde peuvent être synthétisés.

STŒCHIOMÉTRIE DE L'OXYDE. — Les déterminations de la stœchiométrie suivant la méthode déjà décrite ([2]) sont effectuées sur des composés analysés au préalable par spectroscopie Raman. Cette dernière révèle l'existence de Br_2O_4 dans des proportions variables, 3 à 20 %; de plus lors des centrages successifs une faible quantité d'oxyde formé en B se détruit en donnant du brome reconnaissable à sa couleur. 13 séries de mesures (73 résultats) sur 13 préparations différentes montrent que le rapport moyen oxygène/brome est, avec une probabilité de 95 %, intérieur au domaine $2{,}40 \pm 0{,}04$.

En outre, une détermination a été effectuée sur un échantillon aussitôt après sa préparation, une série de mesures (9 résultats) indique que ce rapport est intérieur au domaine $2{,}44 \pm 0{,}03$: soit 12 % de Br_2O_4 pour 88 % de Br_2O_5. Ces deux types de résultats et les remarques précédentes conduisent à proposer la stœchiométrie Br_2O_5 *: hémipentoxyde de brome,* pour le solide blanc.

STRUCTURE DE L'OXYDE Br_2O_5 PAR SPECTROSCOPIE RAMAN. — On utilise un PH_1 « Coderg » à source Laser He-Ne de 50 mW, et on y adapte un cryostat « Coderg ».

La faible quantité de produit et la nature du dépôt, mince film sur les parois du tube, rendent les enregistrements difficiles. Dans ces conditions expérimentales, on obtient des spectres reproductibles mais plus ou moins bien résolus. Un de ces spectres est reporté sur la figure 2. Si l'on se réfère aux travaux précédents [([1]) à ([3])] ou aux spectres des ions bromite ([9]), bromate ([10]) et perbromate ([11]), on constate qu'il comporte des raies dans les domaines :

1° des vibrations de valence de groupements $Br-O_T$ entre 700 et 980 cm^{-1} (T = terminal);

2° des vibrations de valence de pont $Br-O_p$ entre 600 et 400 cm^{-1} (p = pont);

3° des vibrations de déformations inférieures à 400 cm^{-1} (ici sous forme d'épaulement).

La présence de ponts Br−O−Br *élimine d'emblée toute structure à liaison* Br−Br.

Par ailleurs, en dehors des raies dues à l'impureté Br_2O_4 (884 et 916 cm^{-1}) présentes sur tous les spectres, il n'apparaît aucune raies pouvant appartenir au cation BrO_2^+; elles devraient être voisines de celles de BrO_2 dans BrO_2F ([12]). Cette remarque *permet de rejeter la structure ionique* $BrO_2^+BrO_3^-$.

Parmi les structures possibles celles de $Se_2O_5^{2-}$ ([13]) isoélectronique de Br_2O_5 est séduisante, deux objections cependant conduisent à la repousser :

1° les fréquences $\nu\, Br-O_T$ sont inférieures de 60 cm^{-1} à celles de $\nu\, Se-O_T$;

2° trois groupes de raies intenses dans le domaine des vibrations du pont à 602-585, 513-494 et 426-409 cm^{-1} sont relevés dans ce travail. L'évolution des fréquences ν_{sp} dans la série des oxydes du brome [([2]), ([3]), ([14])] conduit à attribuer au premier groupe la vibration ν_{asp} et au dernier groupe ν_{sp}; le deuxième groupe dont l'intensité et la fréquence ne permettent pas son attribution à une vibration de déformation, reste inexpliqué.

Ces remarques amènent à considérer des formes polymères pour Br_2O_5 comparables à celles de I_2O_5, V_2O_5 et P_2O_5 ([15]); l'analogie avec ces deux dernières est chimiquement peu probable. Leurs spectres sont d'ailleurs difficiles à comparer à celui de Br_2O_5, du fait des différences de masses et de l'environnement électronique; cependant une structure de ce type ne peut être rejetée *a priori*, car elle présente des liaisons $Br-O_T$ et une compacité pouvant expliquer les vibrations de pont.

Le polymère I_2O_5 comprend des liaisons $I-O_T$ et deux types de pont, un symétrique à liaison courte, l'autre dissymétrique à liaison longue ([16]). Le spectre Raman de I_2O_5 ([17]) est comparable à celui de Br_2O_5, il présente deux groupes de raies intenses entre 695 et 811 cm^{-1} attribués à $\nu_s\, I-O_T$ et à $\nu_{as}\, I-O_T$; pour Br_2O_5 le massif mal résolu centré à 806 cm^{-1} pourrait correspondre à ν_s et $\nu_{as}\, Br-O_T$.

TABLEAU

253, 264, 290, 300, 358, 368, 382	déformations	585, 602	$\nu_{as}Br—O_p$
		660, 716, 736	?
409, 426	$\nu_sBr—O_p$ ou déformation	770, 785	$\nu_{as}Br—O_T$
494, 513	$\nu_sBr—O_p + \rho\, Br_2O_4$?	806, 813	$\nu_sBr—O_T$
		875, 885, 894	$\nu_sBr_2O_4$?

Malgré les différences d'intensité des vibrations de pont dans I_2O_5 et Br_2O_5, si on admet pour ce dernier aussi l'existence de deux types de pont, on peut rendre compte des trois groupes de raies intenses à 600-585, 513-494 et 426-409 cm^{-1}. Le premier décrit les vibrations $\nu_{as}\, Br-O_p$ des deux types de pont, puisque les raies correspondantes se déplacent très peu d'un oxyde de brome à l'autre [([2]), ([3]), ([14])]. Les deux autres groupes de raies appartiennent respectivement aux vibrations ν_{sp} des liaisons courtes et longues; ces fréquences suivent l'évolution logique des liaisons $\nu_s\, Br-O_p$ [([2]), ([3]), ([14])].

Si l'on considère un polymère en chaîne uniforme pour Br_2O_5 on doit tenir compte d'un effet statistique de masse et penser que les vibrations du pont sont voisines de celles de Br_2O ([14]) et situées à 609-585 et 513-494 cm^{-1}, les vibrations à 426-409 cm^{-1} sont alors des vibrations de déformation. Toutes ces hypothèses sont réunies dans le tableau ci-contre.

La structure polymère de l'hémipentoxyde de brome Br_2O_5 pouvant être suggérée par son mode de formation progressive à partir d'un point de nucléation, *un polymère isologue de* I_2O_5 *semble le plus compatible avec l'interprétation du spectre Raman.*

(*) Séance du 10 novembre 1975.

([1]) J.-L. Pascal et J. Potier, *Chem. Com.*, 1973, p. 446.
([2]) J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier et A. Potier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 43.
([3]) J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier et A. Potier, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 66.
([4]) B. Lewis et H. J. Schumacher, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 182, 1929, p. 182.
([5]) A. Pflugmacher, H. J. Rabben et H. Dahmen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 279, 1955, p. 313.
([6]) A. J. Arvia, P. J. Aymonino et H. J. Schumacher, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 298, 1959, p.
([7]) G. A. Cook, A. D. Kiffer, G. V. Klumpp, A. H. Malik et L. A. Spence, Advan. Chem. Ser. 21, Amer. Chem. Soc., 1959, p. 44.
([8]) N. I. Kobozev, G. I. Emel'yanova, E. V. Voloshanovskii et L. F. Atyaksheva, Russ. *J. Chem.*, 48, 1974, p. 869.
([9]) J. C. Evans et G. Y. S. Lo, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1483.
([10]) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, 1970.
([11]) E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 223.
([12]) R. J. Gillespie et Spekkens, *Chem. Com.*, 1975, p. 315.
([13]) A. Simons et R. Paetzold, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 303, 1960, p. 39.
([14]) C. Campbell, J. P. M. Jones et J. J. Turner, *Chem. Com.*, 1968, p. 888.
([15]) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1962.
([16]) K. Selte et A. Kjekshus, *Acta. Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 1012.
([17]) P. M. A. Sherwood et J. J. Turner, *Spectrochim. Acta*, 26 A. 1970, p. 1970.

Laboratoire des Acides minéraux,
associé au C.N.R.S. n° 79,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux cétoénamines de type* : $CH_3-C(=O)-C(R)=C(R')-NH\Phi$. Note (*) de MM. **Pierre Courbis** et **Gilbert Peiffer** [1], présentée par M. Georges Champetier.

L'action des réactifs de Grignard sur les cétocéténimines conduit avec des rendements voisins de 50 % aux cétoénamines de structure $CH_3-C(=O)-C(R)=C(R')-NH\Phi$.

La synthèse des cétocéténimines a fait l'objet de peu de travaux. Deux méthodes de préparation ont été décrites. Woodward et Woodman [2] traitent les sels de N alkyl isoxazolium par la triéthylamine :

$$\text{isoxazolium }(R_1, R_2, H; \overset{\oplus}{N}-R_3)\ X^{\ominus} \xrightarrow{N(C_2H_5)_3} R_1-C(=O)-C(R_2)=C=N-R_3 + H\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3, X^{\ominus}$$

Buono [3] obtient ces dérivés par action du dibromophosphoranne sur les β dicétoamides :

$$P\Phi_3Br_2 + CH_3-C(=O)-CH(R)-C(=O)-NH\Phi$$

$$\xrightarrow{2N(C_2H_5)_3} CH_3-C(=O)-C(R)=C=N\Phi + OP\Phi_3 + 2\overset{\oplus}{N}H(C_2H_5)_3, Br^{\ominus}$$

Les cétocéténimines présentent de grandes analogies de structure avec les cétones α alléniques et il était intéressant de comparer leur réactivité. On sait en particulier depuis les travaux de Le Gras [4] que la condensation d'une cétone allénique sur un magnésien aliphatique conduit à la formation de cétones α éthyléniques conjuguées :

$$R-C(=O)-CH=C=CH_2 \xrightarrow{R'MgBr} R-C(=O)-CH_2-C(R)=CH_2 \rightarrow R-C(=O)-CH=C(R')-CH_3$$

De la même manière, l'action d'une cétocéténimine sur un réactif de Grignard conduit à la formation d'une cétoénamine :

$$CH_3-C(=O)-C(R)=C=N\Phi \xrightarrow{R'MgBr} CH_3-C(=O)-C(R)=C(R')-NH\Phi$$

R	R′	R	R′	R	R′
CH_3	CH_3	C_2H_5	n-C_3H_7	n-C_3H_7	C_2H_5
C_2H_5	C_2H_5	n-C_3H_7	n-C_3H_7	n-C_3H_7	CH_3
C_2H_5	CH_3				

La formation de tels composés s'interprète facilement en évoquant la formation d'un complexe de transition hexagonal plan évoluant par transfert électronique circulaire vers la formation d'un énolate, l'énol libéré lors de l'hydrolyse se transformant en cétone non conjuguée tautomère, qui par transposition conduit au composé conjugué.

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-\underset{\underset{R'}{|}}{C}=N\Phi \xrightarrow{\text{Isomérisation}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{C}=\underset{\underset{R'}{|}}{C}-NH\Phi$$

Les spectres infrarouges de ces produits révèlent une diminution très importante de l'intensité d'absorption du carbonyle à 1 680 cm^{-1}. Ce fait peut être attribué, comme l'a suggéré Dudek [(5), (6), (7)], à un équilibre du type :

Une étude par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C est actuellement en cours. L'existence de ces deux formes a été mise en évidence.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — (*a*) *Cétocétènimines*. — Ils ont été préparés suivant le mode opératoire décrit par Buono (3).

(*b*) *Cétoénamines*. — La condensation des cétocéténimines (0,1 mole) sur le magnésien (0,1 mole) s'effectue à froid suivant la technique usuelle. Après hydrolyse, la solution éthérée est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant chassé, le résidu est repris par du pentane. Par distillation sous pression réduite on obtient avec un rendement voisin de 50 % les cétoénamines. Seul le composé $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}=\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}-NH\Phi$ est solide.

Sa température de fusion est de 56-58°C.

TABLEAU

Constantes physiques des composés $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{C}=\underset{\underset{R'}{|}}{C}-NH\Phi$

R	R'	E ou F (°C/mmHg)	n_d^t	d_4^{21}
CH_3..........	CH_3	$116\text{-}118/_{0,6}$	$1,589\,6/_{22}$	1,052
C_2H_5.........	CH_3	$128\text{-}130/_{0,2}$	$1,585\,3/_{21}$	1,042
C_2H_5.........	$n\text{-}C_3H_7$	$120/_{0,2}$	$1,545\,5/_{22}$	1,011
$n\text{-}C_3H_7$........	CH_3	$140\text{-}144/_{1,2}$	$1,523\,5/_{20}$	1,010
$n\text{-}C_3H_7$........	$n\text{-}C_3H_7$	$116/_{0,2}$	$1,545\,2/_{23}$	1,010
$n\text{-}C_3H_7$........	C_2H_5	$120\text{-}123/_{0,3}$	$1,542\,4/_{21}$	1,020
C_2H_5.........	C_2H_5	F 56-58	–	–

La pureté des produits a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse (huile de silicone SE 30, $t = 195°C$). Elle est confirmée par RMN du proton. On remarque en particulier que le déplacement chimique du proton fixé sur l'azote se situe entre 12 et 14.10^{-6} par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne.

Les caractéristiques physiques des corps obtenus se trouvent rassemblées dans le tableau.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Andrée Bendayan.

(2) R. B. Woodward et R. A. Olafson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1007.
(3) G. Buono, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 5167.
(4) J. Le Gras, *Thèse*, Marseille, 1966.
(5) G. O. Dudek et E. P. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4283.
(6) G. O. Dudek et E. P. Dudek, *Chem. Comm.*, 1965, p. 464.
(7) G. O. Dudek et E. P. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2407.

P. C. :
École Supérieure de Chimie de Marseille;
G. P. :
Institut Universitaire de Technologie de Marseille,
rue des Géraniums,
13337 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Simulation d'irradiation sélective en RMN du* ^{13}C, *application à la détermination* cis/trans *des éthyléniques disubstitués.* Note (*) de MM. **Thierry Prangé** et **Jean-Yves Lallemand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'irradiation sélective du proton en RMN du ^{13}C permet de distinguer les carbones porteurs d'hydrogènes fortement couplés entre eux. La mesure de ces couplages est possible par comparaison d'un spectre observé à un spectre simulé. Cette méthode est particulièrement utile lorsque le spectre ^{1}H du composé étudié n'est pas attribuable.

L'irradiation sélective du proton en RMN du ^{13}C (off-resonance) a été utilisée pour assigner des déplacements chimiques particuliers dans des systèmes ambigus ([1]), par correspondance d'un spectre calculé au spectre observé.

Dans la présente Note, cette méthode est étendue à la mesure des constantes de couplage J proton-proton sur la simple base du spectre ^{13}C. Les avantages d'une telle détermination sont évidents lorsque le spectre ^{1}H du composé étudié est trop complexe pour être résolu (cas des produits naturels), ou simplifié par symétries ou équivalences.

La théorie de l'off-résonance ([2]) est facilement applicable aux programmes de calcul de spectre RMN, l'hamiltonien devenant :

$$\mathscr{H} = \sum_i (\nu_i - \nu_r) I_z(i) + \sum_{i<j} \sum J_{ij} I(i) I(j) - \sum_i \dot{\gamma} H_2 I_x(i), \quad (1)$$

avec $\dot{\gamma} H_2$ = puissance d'irradiation; ν_r = fréquence d'irradiation.

(A) Étude d'un carbone sans hydrogènes en β. — Une double liaison peut, pour chaque atome de carbone, être considérée comme un système ABX ($R_1 \neq R_2$) ou AA' X ($R_1 = R_2$), à la condition que R_1 et R_2 ne portent pas d'hydrogènes (*fig.* 1) :

Fig. 1

Le spectre off-resonance d'un carbone de ce type présente six transitions ([3]) divisibles en deux groupes :

1° Deux raies principales, d'intensités unité, écartées du couplage résiduel classique :

$$J_r \simeq J_{C-H} x P \qquad \text{avec} \quad P = (\nu_H - \nu_r)/\dot{\gamma} H_2 \quad (^4). \quad (2)$$

Ces deux transitions sont à peu près indépendantes des autres paramètres du système, $J_{A'X}$ en particulier, seul P intervient.

2° Les quatre autres raies satellites, symétriques pour un système AA' X, soit deux intérieures et deux extérieures, ont des écarts, et surtout des intensités, très dépendantes des autres paramètres δ et J, en particulier de $J_{AA'}$, c'est-à-dire la constante de couplage proton-proton.

L'utilisation du rapport $R = I_{int}/I_{ext}$ (I = intensité des raies) après correction de l'effet de toit dû à l'irradiation, est une méthode qui semble valable pour la mesure de ce couplage, sans l'aide du spectre proton.

La dépendance de ce rapport R en fonction du couplage J_{HH} (ou $J_{AA'}$) et du rapport de puissance P [équation (2)] est indiqué ci-dessous; les autres paramètres étant fixés à : $J_{C-H} = 160$ Hz et $J_{CCH} = 5$ Hz, ainsi que l'aspect du spectre d'irradiation aux points A, B et C de la courbe P = 0,125 :

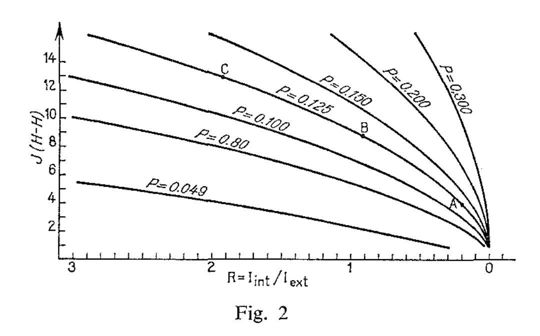


Fig. 2

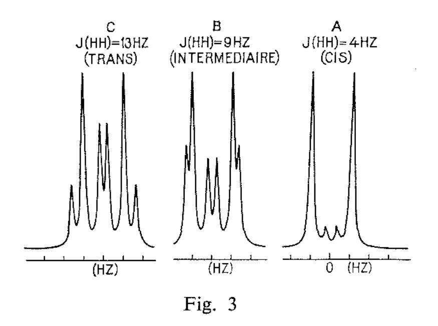


Fig. 3

Il est facile de constater l'importance du couplage J_{HH} sur l'allure du spectre à puissance d'irradiation constante.

L'emploi de l'abaque ci-dessus permet de déduire facilement une valeur de $J_{HH} = 3,7$ Hz pour le système AA' X du tétrachloroéthane symétrique, après décomposition du spectre en courbes de lorentz, cette valeur est en bon accord avec celle reportée, soit 3,6 Hz ([5]). La valeur de P s'obtenant à partir de l'écart des raies principales et de l'équation (2).

(B) Étude d'un carbone avec hydrogènes en β. — Dans le cas général où les carbones des groupements R_1 et R_2 portent des hydrogènes, le système devient plus complexe que le simple ABX, cependant l'aspect général du spectre demeure :

– Un composé *cis* (J_{HH} faible) donne un doublet mal résolu, raies internes faibles.

– Un composé *trans* (J_{HH} fort) donne un triplet dont la mesure de l'intensité de la raie interne permet d'approcher la constante de couplage J_{HH} à ± 1 Hz près.

Ceci est particulièrement important dans le cas de produits naturels dont le spectre ^1H ne peut être simplifié. Cette dépendance est facilement confirmée par simulation sur ordinateur (*voir* ci-dessous) en prenant comme modèle les deux éthyléniques suivants : Δ^2-cyano-5 hexène (1) et Δ^4-hexénol (2).

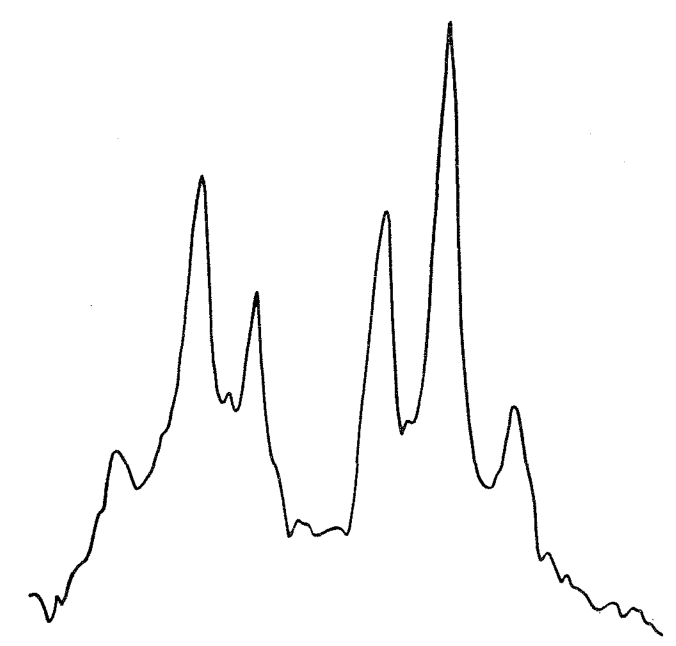


Fig. 4. — Tétrachloro-1.1.2.2 éthane, spectre observé. P = 0,042.

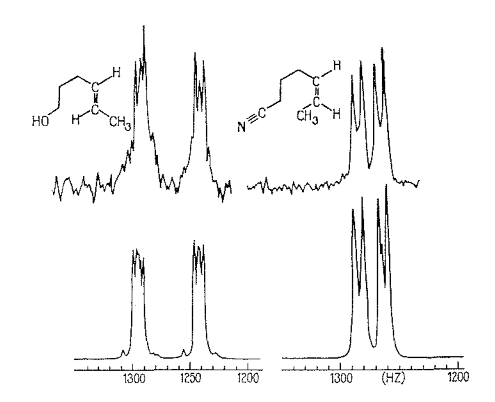


Fig. 5. — Spectres théoriques (bas) et observés (haut) pour les deux carbones éthyléniques de (1) et (2).

Il n'est utilisé, pour des raisons de temps de calcul, que 1+1 hydrogènes en α au lieu de 2+3 présents (cela conduirait à un système 8 spins difficilement calculable car la décomposition de l'hamiltonien en sous-matrices devient impossible en off-resonance).

Avec un rapport de puissance d'irradiation convenablement choisi (P = 0,04) il est possible d'obtenir : $1 \leq J_{HH} \leq 5$ Hz pour (1), $J_{HH} = 10 \pm 1$ Hz pour (2).

L'attribution de la stéréochimie est immédiate : *cis* pour (1), *trans* pour (2), ceci sans l'aide du spectre proton.

L'extension de cette méthode d'analyse est en cours sur des composés polyéthyléniques conjugués et non conjugués.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) G. Jikeli, W. Herrig et H. Gunther, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 323; H. Gunthër, H. Schmicklër et G. Jikeli, *J. Magn. Res.*, 11, 1973, p. 344.

(2) J. D. Baldeschweiler et E. W. Randall, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 81.

(3) H. Fritz et H. Sauter, *J. Magn. Res.*, 15, 1974, p. 177; H. Fritz et H. Sauter, *J. Magn. Res.*, 18, 1975, p. 527.

(4) R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 3845.

(5) R. J. Abraham, M. A. Cooper, T. M. Sivern, P. F. Swinton, H. G. Weder et L. Cavalli, *Org. Magn. Res.*, 6, 1974, p. 331.

Chimie organique de Synthèse,
Bât. 490,
91405 *Orsay;*

Laboratoire de chimie de l'E.N.S.,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de transferts intramoléculaires d'hydrogène catalysés par les complexes* RuH_2L_4 *et* $RhHL_4$. Note (*) de MM. **Michel Dedieu** et **Yves-Louis Pascal**, présentée par M. Henri Normant.

RuH_2L_4 (où L=PPh_3, $AsPh_3$) catalyse le transfert des hydrogènes des groupes alcools secondaires sur des doubles liaisons éthyléniques en α. $RhHL_4$ catalyse aussi ces réactions, et même avec des groupements alcools primaires.

Les réactions en phase homogène catalysées par des complexes MX_nL_m (M=Ru, Rh ou Ir; X=halogène; L=phosphine), impliquant des composés hydroxylés, sont parfois inhibées à la suite de processus rapides et irréversibles de carbonylation du catalyseur conduisant à des complexes inactifs catalytiquement. C'est ce qui est observé pour les essais d'isomérisation d'alcools primaires α-éthyléniques lorsque M=Ru, de tous les alcools lorsque M=Rh (1).

Or il semble, d'après des travaux mettant en jeu des complexes de même type mais où X est un hydrure au lieu d'un halogène, que ces derniers ne soient pas carbonylés dans les conditions opératoires précédentes (2).

Nous avons donc entrepris l'étude des transferts d'hydrogène catalysés par les complexes RuH_2L_4, $RhHL_4$ et IrH_3L_3 (où L=PPh_3, $AsPh_3$; $SbPh_3$ fournit des complexes peu solubles et thermiquement instables).

TABLEAU I

Alcools $R_1CH=CR_2-CHOHR_3$			Produits formés	RuH_2L_4 (b)			$RhHL_4$ (d)		
R_1	R_2	R_3	(a)	*t* (°C)	*p* (mmHg)	Rdt (%)	T (°C)	*p* (mmHg)	Rdt (%)
H	H	H	I	–	–	–	120	760 (e)	96
CH_3	H	H	II	–	–	–	120	760 (e)	86
H	CH_3	H	III	–	–	–	120	760 (e)	76
Ph	H	H	IV	–	–	–	140	0,1 (c)	16
H	H	CH_3	V	140	760 (c)	96	120	760 (e)	97
CH_3	H	CH_3	VI	140	760 (c)	94	–	760 (e)	96
$CH_3-CH=CH$	H	CH_3	VII + VIII	150	100 (c)	86 / 0,4	130	760 (e)	48 / 45
$CH_2=CH-CH_2$		$CH=CH_2$	IX	130	100 (c)	90	–	–	–
$CH_3-CH=CH-CH_2$		$CHCHCH_3$	X	140	100 (c)	96	–	–	–

I Et–CHO,
II Pr–CHO,
III *i*-PrCHO,
IV $Ph-CH_2-CHO$,
V $Et-CO-CH_3$,
VI $Pr-CO-CH_3$,
VII $Et-CH=CH-CH_2-CO-CH_3$ + VIII $Pr-CH=CH-CO-CH_3$,
IX $CH_2=CH-CH_2-CO-Et$,
X $CH_3-CH=CH-CH_2-CO-Pr$.

(a) Conditions expérimentales : alcool : 10 g; complexe : 50 mg; solvant : 10 à 15 g.
(b) Solvant : cinnamate de benzyle. L = PPh_3.
(c) Produits distillés au fur et à mesure de leur formation.
(d) Solvant : cyclooctène. L = PPh_3.
(e) Sans distillation, dégazage obligatoire.

TABLEAU II

Glycols	Produits (a)	RuH_2L_4 (a) Rdt (%)	$RhHL_4$ Rdt (%) (c)	$RhHL_4$ Rdt (%) (d)
$(CH_2=CH-CHOH-)_2$	$Et-CO-CO-Et$	94	94	97
$(CH_3-CH=CH-CHOH-)_2$	$Pr-CO-CO-Pr$	97	97	97
$(CH_2=C(CH_3)-CHOH-)_2$	$i\text{-}Pr-CO-CO-i\text{-}Pr$	78	93	97
$CH_2=CH-COH(CH_3)$ | $CH_2=CH-CHOH$	$CH_2=CH-COH(CH_3)$ | $Et-CO$	94	98	97
$CH_2=CH-COH(CH_3)$ | $CH_3-CH=CH-CHOH$	$CH_2=CH-COH(CH_3)$ | $Pr-CO$	94	98	97
$CH_2=CH-CHOH$ | $CH_3-CH=CH-CHOH$	$Et-CO$ | $Pr-CO$	96	95	97
$CH_3-CH=CH-CHOH$ | $CH_2-C(CH_3)=CH-CHOH$ | $CH_2-CH=C(CH_3)_2$	$Pr-CO$ | $CH_2-CH(CH_3)CH_2-CO$ | $CH_2-CH=C(CH_3)_2$	70	–	–
$[(CH_2=CH-COH(CH_3)]_2$	–	0	0	0
$Ph-CHOH-CHOH-CH=CH_2$	$Ph-CHOH-CO-Et$ + $Ph-CO-CHOH-Et$	96 (e)	92 (e)	93
$Ph-CHOH-CHOH-CH=CR_1R_2$	cétol-α	0	91-95 (e)	–
$Fu-CHOH-CHOH-CH=CH_2$	$Fu-CHOH-CO-Et$ + $Fu-CO-CHOH-Et$	90 (e)	89 (e)	89
$Fu-CHOH-CHOH-CH=CH-CH_3$	cétols-α	88 (e)	88 (e)	84
$Fu-CHOH-CHOH-C(CH_3)=CH_2$	cétols-α	84 (e)	82 (e)	88
$Fu-CHOH-COH(CH_3)=CH_2$	–	0	0	0

(a) Conditions opératoires : glycol : 10 g; catalyseur : 100 mg; solvant : 20 g. Introduction goutte à goutte du glycol sauf pour (d). Atmosphère d'azote.

(b) $t = 140\text{-}160°C$, $p = 15$ mmHg, solvant = cinnamate de benzyle. Produits éliminés au fur et à mesure de leur formation par distillation.

(c) $t = 120\text{-}160°C$, $p = 15$ mmHg, solvant = chalcone. Durée moyenne d'une isomérisation = 6 à 10mn.

(d) $t = 140\text{-}150°C$, $p = 760$ mmHg, solvant = cyclooctène — dégazage préalable.

(e) Si on impose $p = 0{,}01$ mmHg, le mélange contient au moins 80 % de cétol-α non conjugué.

Ces complexes sont préparés à partir des dérivés chlorés correspondants avec un rendement voisin de 100 % par la méthode suivante :

A une suspension bien agitée de 1 mmole de complexe $RuCl_2L_4$, $RhClL_4$ ou $IrCl_3L_3$ dans 40 cm^3 d'une solution méthanolique contenant 1 mmole de coordinat L (PPh_3, $AsPh_3$ ou $SbPh_3$) et portée à ébullition, sous atmosphère d'azote, on ajoute 2,5 mmoles de lithium. Après quelques minutes, le mélange est refroidi puis filtré. On lave le complexe à l'alcool, à l'eau, à l'alcool et sèche sous vide en présence de potasse. Dans le cas de IrH_3L_3 on obtient uniquement le complexe mer à partir de $IrCl_3L_3$ mer.

Les complexes obtenus pour $L=PPh_3$ sont identiques à ceux préparés par une autre méthode déjà décrite (3).

En présence d'alcools allyliques primaires $R_1-CH=CR_2-CH_2OH$, RuH_2L_4 n'est pas carbonylé à 120°C, mais on n'observe pas de transfert catalytique intramoléculaire d'hydrogène alors que $RuCl_3$, 3 H_2O le favorise (4). Les alcools secondaires α-éthyléniques ou α-diéniques $R_1-CH=CR_2-CHOH-R_3$ sont isomérisés de façon régulière par RuH_2L_4, dans le cinnamate de benzyle, avec transfert d'hydrogène du groupe alcool sur la double liaison en α. Les résultats obtenus avec $L=PPh_3$ sont consignés dans le tableau I.

Les produits de réaction sont éliminés au fur et à mesure de leur formation par distillation. Les alcools tertiaires ne sont pas transformés. Les réactions sont beaucoup plus rapides quand $L=AsPh_3$.

Par contre, avec $RhHL_4$ les alcools primaires et secondaires sont isomérisés sans carbonylation du complexe mais le cinnamate de benzyle étant dans ce cas un inhibiteur, on doit lui substituer un autre solvant : le cyclooctène s'est révélé un excellent milieu réactionnel.

Les glycols bisecondaires ou secondaires tertiaires α, α'-biéthyléniques subissent un transfert des hydrogènes des groupes $-CHOH$ sur les liaisons éthyléniques en α en présence de RuH_2L_4 et en solution dans le cinnamate de benzyle. Les groupes alcools tertiaires ne sont pas modifiés. Si le solvant utilisé est la chalcone, les glycols aromatiques α-éthyléniques $Ar-CHOH-CHOH-CH=CR_1R_2$ conduisent à des mélanges de dicétones-α et de cétols-α saturés, comme en présence de $RuCl_2(PPh_3)_3$ et avec les mêmes rendements (5). Même le thiényl-vinyl-glycol est transformé en un mélange sensiblement équimoléculaire de dicétone et de cétol avec un rendement de 65 %.

Avec $RhHL_4$ le cinnamate de benzyle est inhibiteur, alors que dans le cyclooctène la réaction de transfert intramoléculaire peut être réalisée sous atmosphère d'azote à pression ordinaire sans qu'il soit nécessaire de distiller les produits de réaction au fur et à mesure de leur formation.

La chalcone se comporte vis-à-vis de $RhHL_4$ comme le cinnamate de benzyle vis-à-vis de RuH_2L_4 : la transformation est alors très rapide et ne demande que quelques minutes.

Avec $L=AsPh_3$ ces réactions sont légèrement plus rapides.

D'autres solvants, tels que le formamide, sont inhibiteurs de ces réactions. Les résultats et conditions opératoires sont consignés dans le tableau II.

Les complexes IrH_3L_3, tout comme IrX_3L_3 ne catalysent pas les transferts d'hydrogène dans nos conditions opératoires.

Ainsi parmi tous les catalyseurs de transfert d'hydrogène intramoléculaires que nous avons étudiés, $RhHL_4$ avec $L=PPh_3$ ou $AsPh_3$ sont les plus actifs. Les complexes correspondants avec $L=(PBu)_3$ sont inactifs.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) M. DEDIEU et Y. L. PASCAL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 9.
(2) H. IMAI, T. NISHIGUCHI et K. FUKUZUMI, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 1622.
(3) J. J. LEWISON et S. D. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 2947.
(4) M. DEDIEU et L. Y. PASCAL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1257.
(5) M. DEDIEU et Y. L. PASCAL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1425.

Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Bât. 7,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Études de certaines anomalies dans la réaction du chlorure de benzyl-magnésium par l'anhydride acétique.* Note (*) de MM. **Iradj Partchamazad**, **Morteza Khosrovi** et Mlle **Rafat Iranpour**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction du chlorure de benzyl-magnésium et l'anhydride acétique dans HMPT, sous atmosphère normale, conduit à la formation d'acétate de benzyle seul. Mais sous atmosphère d'azote pur, l'utilisation de HMPT comme solvant entraîne une élimination totale de l'orthométhylacétophénone et une augmentation considérable de benzylméthylcétone.

Il est connu que le comportement du chlorure de benzyl-magnésium vis-à-vis de certains réactifs montre des anomalies [(2), (3), (4), (7)]. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour les expliquer, mais aucun ne paraît s'appliquer à toutes les réactions (1). Récemment, le comportement anormal du chlorure de benzyl-magnésium vis-à-vis de différents réactifs a été signalé par l'un des auteurs [(2), (5)]. Dans le cas de l'anhydride acétique, à $-70°C$ la formation de l'acétate de benzyle en quantité considérable, semble aussi inhabituelle.

$$C_6H_5-CH_2-Mg-Cl + (CH_3-CO)_2O$$

$$\rightarrow \underset{\text{(I)}}{o\text{-}C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO-CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}} + \underset{\text{(II)}}{C_6H_5-CH_2-CO-CH_3} + \underset{\text{(III)}}{C_6H_5-CH_2-O-CO-CH_3}.$$

Le présent travail a trait aux effets des solvants, de la température, de l'ordre d'addition du chlorure de benzyl-magnésium et de l'effet de présence d'oxygène sur la distribution de l'orthométhylacétophénone, de la benzylméthylcétone et de l'acétate de benzyle [désignés par (I), (II) et (III) respectivement].

Les résultats expérimentaux concernant les proportions de ces produits sont résumés dans les tableaux I et II. Ils montrent que la présence, même en traces, d'oxygène est responsable de la formation du composé (III). Par conséquent, un mécanisme radicalaire est proposé pour la formation de l'acétate de benzyle afin d'expliquer le rôle de l'oxygène dans cette réaction. En présence d'oxygène, en utilisant HMPT comme solvant (6), la réaction donne uniquement le composé (III). Dans ce cas (8) nous n'avons détecté aucun produit plus lourd provenant de la nouvelle attaque du réactif de Grignard sur l'acétate ou sur les cétones (I) et (II). On voit alors que HMPT favorise la réaction radicalaire qui est en compétition avec la réaction ionique qui produit les cétones citées ci-dessus. L'interprétation de cet effet du HMPT n'étant pas claire, on peut songer au caractère complexant du HMPT sur le magnésium du réactif de Grignard ou au captage des radicaux benzyle par le HMPT. Toutefois, sous atmosphère d'azote très pur, en utilisant HMPT comme solvant, la quantité de composé (III) décroît considérablement et la proportion de composé (II) devient très prépondérante (*voir* tableau II, expériences 3 et 4). En présence de HMPT, la formation du composé (II) et l'absence totale du composé (I) peut révéler la faculté minimale complexante du magnésium dans le chlorure de benzyl-magnésium

avec l'anhydride acétique dans l'état de transition et peut être considéré comme une indication de l'augmentation du caractère nucléophile direct du chlorure de benzylmagnésium. La formation du composé (I) pourrait donc être attribuée à un complexe entre l'anhydride acétique et le réactif de Grignard tel que le suivant :

CH_2 Cl
Mg
O
$H_3C—C$
O
$H_3C—C$
O

De plus, il semble que le rapport (I)/(I)+(II) croît avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant dans l'ordre de : éther < toluène < hexane.

D'ailleurs en aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence même des traces de *p*-méthylacétophénone et de produits provenant de la réduction des cétones (phényl-1 propanol-2, *o*-tolyl-1 hydroxy-1 éthane et *p*-tolyl-1 hydroxy-1 éthane). Toutefois, dans quelques expériences, nous avons détecté différentes quantités d'alcool benzylique qui pourrait être formé par une nouvelle attaque de réactif de Grignard sur le composé (III).

TABLEAU I

	Atmosphère	Température	(I)	(II)	(III)	(I)/(I) + (II) (%)
1	Azote	– 68	28	71	1	28,2
2	»	3 et 20	33	56	11	37,0
3	Air	– 68	17	28	55	37,7
4	»	– 25	10	12	78	45,4
5	»	3	22	16	62	57,8
6 (*)	Azote	– 68	22	75	3	22,6
7 (*)	»	3 et 20	37	45	18	45,1
8 (*)	Air	– 68	32	38	30	45,7
9 (*)	»	3 et 20	40	28	32	58,8

TABLEAU II

	Solvant	Atmosphère	(I)	(II)	(III)	(I)/(I) + (II) (%)
1	Hexane	Azote	48	44	8	52,1
2	Toluène	»	32	38	30	45,7
3	HMPT	»	–	81	19	–
4 (*)	»	»	–	95	5	–
5	THF	»	30	55	15	35,2
6	Éther	»	33	57	10	36,6
7	HMPT	Air	–	–	100	–
8	THF	»	3	Trace	97	~ 100
9	Éther	»	15	25	60	37,5

(*) Le réactif de Grignard est versé, goutte à goutte, dans la solution de l'anhydride.

Enfin, il convient de noter que la filtration du magnésium résiduel qui existe dans le réactif de Grignard n'a pratiquement aucun effet sur les proportions des composés (I), (II) et (III), ces proportions étant 33,60 et 7 % respectivement sous l'atmosphère d'azote pur à 20°C.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Dans tous les cas, soit sous l'atmosphère normale soit sous azote très pur, on ajoute goutte à goutte, à une solution étherée d'organomagnésien (0,06 mole du chlorure de benzyl-magnésium dans 80 ml d'éther anhydre), placé dans un réacteur équipé pour la réaction de Grignard, une quantité déterminée d'anhydride acétique (sauf indication contraire). Le réacteur contenant le mélange est placé dans un bain à température presque constante (± 1°C). Les températures citées dans les tableaux sont celles du bain.

La variation de proportion entre l'anhydride acétique et le chlorure de benzyl-magnésium (au moins entre 2/3 et 3/2) ne montre qu'une petite influence sur la distribution des produits (I), (II) et (III).

Afin d'opérer dans les différents solvants, le réactif de Grignard a été préparé dans l'éther anhydre, ensuite l'éther a été éliminé sous vide ou simplement en faisant barboter de l'azote très pur dans le mélange réactionnel. L'hélium pur a été employé pour supprimer le vide. Par la suite, deux moles de solvant désiré ont été ajoutées au mélange. A la fin de la réaction, on a poursuivi l'agitation du mélange, dans les mêmes conditions, pendant vingt nouvelles minutes.

Les analyses qualitatives et quantitatives des mélanges ont été effectuées par CPV (colonne de 5 m, 10 % LAC 3-R 728, fixé sur chromosorb W à 130°C) avec des produits de référence synthétisés par nous et également à l'aide de la spectrographie RMN.

Néanmoins pour plus de sûreté, les produits (I), (II) et (III) ont pu être isolés par chromatographie préparative en phase vapeur. Leur structure a été vérifiée par les spectres RMN et infrarouges.

O-et *p*-méthylacétophénone, benzylméthylcétone et leur alcool correspondant ont été préparés suivant la méthode citée en (3).

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) *Voir* aussi les références citées dans (2) et (3).

(2) I. PARTCHAMAZAD, A. GUILLEMONAT et J. C. TRAYNARD, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 717.

(3) I. PARTCHAMAZAD, *Thèse Docteur es-Sciences*, Marseille, 1968.

(4) S. NUNOMOTO et Y. YAMASHITA, *Kogyo Kayaku Zosshi Japan*, 73, (9), 1970, p. 1990-1993.

(5) I. PARTCHAMAZAD, *Quart. Bull. Fac. Sci. Tehran Univ.*, 2, (2), 1970, p. 4-10 et *Chem. abstr.*, 75, 1971, 19426 p.

(6) J. DUCOM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3518-3537.

(7) S. NUNOMOTO et coll., *Nippon Kagaku Kaishi Japan*, 8, (7), 1972, p. 1263-1266.

(8) J. FAUVARQUE et coll., *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 511.

Laboratoire de Chimie industrielle,
Faculté des Sciences,
Université de Téhéran,
Téhéran, Iran.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Changements de conductivité électrique sur de petits prélèvements successifs d'eau distillée ou déminéralisée.* Note (*) de M. **André Faussurier**, présentée par M. Ivan Peychès.

La conductivité électrique de petits prélèvements successifs d'une même eau recueillie dans un récipient en verre n'est pas toujours constante. Des variations parfois très fortes peuvent être observées. Elles présentent un caractère non entièrement aléatoire, dépendent de facteurs indéterminés de l'environnement et semblent liées à des propriétés des interfaces eau-air et eau-verre.

GÉNÉRALITÉS. — On sait que la conductivité de l'eau fraîchement déminéralisée est faible, facilement inférieure à 0,2 $\mu\Omega^{-1}$.cm soit 0,2 µS/cm, si l'eau est à l'abri de l'air. Il est plus difficile d'obtenir des valeurs aussi basses avec de l'eau distillée. Dès qu'une eau de faible conductivité est en contact avec l'air elle devient rapidement plus conductrice.

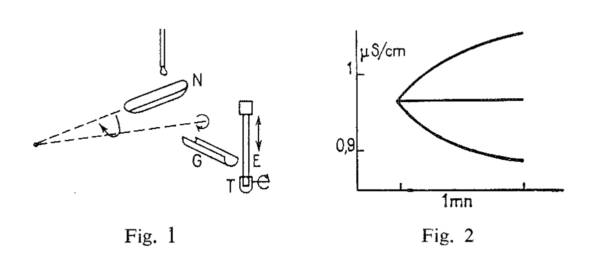


Fig. 1 Fig. 2

La dissolution du dioxyde de carbone joue un rôle important dans ce phénomène. On dit que l'eau s'équilibre avec l'air. La conductivité est alors souvent comprise entre 0,8 et 1,6 µS/cm. On favorise l'équilibrage de l'eau avec l'air par agitation ou versement. Par contre avec de l'eau fraîchement distillée ces opérations ont souvent pour effet de faire décroître la conductivité.

Cette interprétation de la contamination de l'eau par dissolution du dioxyde de carbone, même complétée par l'intervention d'autres gaz solubles, est en fait assez simplifiée et son mécanisme est mal connu [(7), (9)]. Au cours des mesures, des anomalies parfois très fortes peuvent être constatées. Elles consistent en une diminution ou plus fréquemment en une augmentation (pouvant être affectée d'un facteur de 5) de la conductivité, dont on accuse sans autre preuve le manque de propreté des conditions de prélèvement ou de la cellule de mesure, car dans des conditions différentes, dont le contrôle échappe à l'expérimentateur, les phénomènes peuvent être inversés ou donner lieu à des mesures normales et reproductibles.

Dans les expériences décrites nous nous sommes attaché à nous placer dans des conditions nous mettant le plus possible à l'abri d'actions extérieures et nous avons réalisé pour cela le dispositif expérimental décrit ci-après.

MONTAGE EXPÉRIMENTAL. — Ce dispositif a été construit en trois exemplaires pouvant être mis en fonctionnement simultanément ou séquentiellement (*fig.* 1). Une nacelle en verre N légèrement inclinée est remplie avec de l'eau par un goutte à goutte à pression constante. A chaque cycle elle contient environ 3 ml d'eau. Cette eau est transportée,

par rotation du bras portant la nacelle, au-dessus d'une gouttière en verre G débouchant dans un godet en verre T dans lequel se fait la mesure à l'aide de l'électrode E. L'eau est vidée dans T par rotation de la nacelle. Pendant ce temps l'électrode est soulevée. On profite de ce retrait de l'électrode pour vider le godet par rotation juste avant l'introduction du nouveau prélèvement. La période de base du fonctionnement est de 1 mn. On obtient des périodes plus longues en immobilisant la nacelle vide lors de son retour vers le goutte à goutte. Cette immobilisation permet une intervention sur la nacelle. Des centaines d'heures d'observation ont été faites avec ces dispositifs.

Résultats sans intervention sur la nacelle. — Sans intervention sur la nacelle, même sans précautions particulières concernant le maintien de la température et du milieu ambiants, la conductivité des prélèvements successifs est sensiblement constante. Les seules observations caractéristiques sans intervention concernent d'une part l'évolution de la conductivité durant le séjour de l'électrode dans le godet, qui est au minimum de 50 s, et d'autre part l'influence de la cadence sur la valeur moyenne de la conductivité.

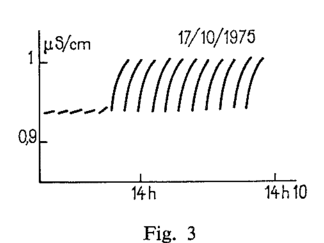


Fig. 3

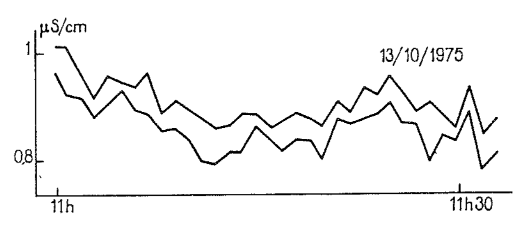


Fig. 4

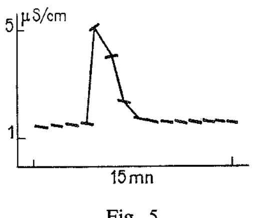
Durant la mesure la conductivité peut soit rester constante, soit augmenter, soit le plus souvent diminuer (*fig.* 2). Les variations atteignent 10 % pour une durée de mesure de 50 s. La croissance est relativement rare mais à plusieurs reprises elle a été observée simultanément sur deux dispositifs fonctionnant dans la même pièce. Le changement de forme de l'évolution de la conductivité, par exemple le passage d'une mesure constante à chaque cycle à une mesure croissante à chaque cycle, peut être très rapide (*fig.* 3) sans modification manifeste de l'environnement.

L'augmentation du temps d'arrêt de la nacelle ne contenant alors qu'une ou deux gouttes d'eau, entraîne systématiquement celle de la conductivité. Ainsi si la période passe de 1 à 15 mn la conductivité peut passer de 1 à 1,1 µS/cm ou même parfois à plusieurs microsiemens par centimètre. Il n'est pas possible d'interpréter une telle augmentation par une pollution de la nacelle durant son arrêt car il arrive que l'eau devenue ainsi plus conductrice ait ensuite dans les heures ou les journées qui suivent une forte tendance à retrouver d'elle-même sa conductivité initiale. Nous avons vu des prélèvements dont la conductivité avait augmenté jusqu'à 4 µS/cm reprendre progressivement une conductivité de 1,6 µS/cm après 36 h.

On observe également une augmentation de la conductivité en immobilisant la nacelle pleine à chaque cycle.

Résultats avec intervention sur la nacelle. — On peut intervenir de diverses façons sur la nacelle pendant son arrêt au cours de chaque cycle, par exemple l'essuyer avec du papier très pur pour chromatographie ou la brosser avec une brosse en « nylon ».

Des écrans de verre protègent les parties sensibles contre la respiration de l'opérateur. Dans ces conditions, la conductivité tout en conservant les caractères décrits plus haut, manifeste de temps à autre soit des variations assez lentes soit plus rarement des variations soudaines. Il serait hâtif de considérer ces variations qui sont surtout des augmentations comme des effets de substances polluantes solubles introduites de façon aléatoire par le papier ou la brosse. Quelques observations vont à l'encontre de cette explication simpliste. Il est en effet fréquent que l'influence de l'essuyage ou du brossage se traduise par une diminution atteignant 5 % de la conductivité. Et en travaillant avec deux dispositifs jumelés les variations observées sont souvent concordantes (*fig.* 4). Cette concordance diminue et disparaît même dans les cas plus rares de fortes et brèves perturbations qui restent encore suspectes ou énigmatiques (*fig.* 5). Un autre cas de concordance est remarquable. Il arrive que pendant un certain temps, une heure par exemple, les valeurs successives de la conductivité soient très dispersées (*fig.* 6). Une telle crise est alors également manifestée par un autre dispositif fonctionnant simultanément dans le voisinage sans toutefois



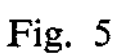


Fig. 5

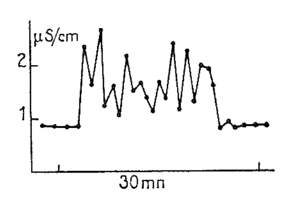


Fig. 6

que les valeurs se correspondent à chaque cycle. En règle assez générale deux dispositifs voisins avec les mêmes interventions sur les nacelles accusent ensemble des périodes calmes souvent longues et des périodes agitées plus courtes et moins fréquentes.

CONCLUSIONS. — Les variations de conductivité observées ne sont pas totalement aléatoires et elles font intervenir le contenant de l'eau. Si ce dernier a subi plusieurs cycles de remplissage et de vidage il est comme neutralisé. Les traces d'eau qui restent adhérentes au verre à chaque cycle semblent assurer un enchaînement des prélèvements successifs qui présentent alors une conductivité remarquablement constante. Si ces traces sont éliminées cet enchaînement est brisé et les prélèvements successifs peuvent parfois présenter des conductivités différentes.

Nous suggérons comme hypothèse que les gouttes qui remplissent le contenant tombent dans un environnement fluctuant qui leur transmet des propriétés fluctuantes par l'intermédiaire de l'interface eau-air. On sait qu'une très grande activité tourbillonnaire ou autre, qui commence seulement à être connue, règne dans cette couche limite [(2), (11), (3)]. Cette transmission n'est pas instantanée mais progressive. De ce fait, l'eau qui reste adhérente au contenant joue un rôle prépondérant dans la caractérisation de chaque prélèvement en agissant comme un germe. On peut penser aussi que l'interface eau-verre qui n'est renouvelé que si le verre est frotté et séché intervient également dans cette caractérisation. Dans notre travail cette dernière est appréciée par une mesure de conductivité. Il est difficile pour le moment d'avancer une autre interprétation des variations de conductivité observées et de leur caractère en partie réversible, que des modifications de structure de la solution eau-acide métacarbonique encore en grande partie inconnue (10).

L'expérience que nous avons acquise au contact des phénomènes relatés dans cette Note rejoint celle d'autres chercheurs [(1), (4), (8)] qui pensent que parmi les causes des perturbations constatées il y a un important reliquat encore inexplicable qui semble de plus en plus se situer dans le domaine des interfaces et de leur intime dépendance de tout l'environnement [(5), (6)].

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) J. Baudet, *Étude d'une anomalie de potentiel d'électrode dans la mesure du potentiel rédox de l'eau* (*Thèse*, Centre Lyonnais associé au C.N.A.M., 1970).

(2) H. Bauer, *Elemente der Naturwissenschaft*, 1, 1974, p. 1-7.

(3) J. J. Bikerman, *Physical Surfaces*, Academic Press, 1970.

(4) A. Comunetti, *J. interdiscipl. Cycle Res.*, 4, 3, 1973, p. 283-301.

(5) C. Capel-Boute, *Bull. Soc. fr. Céram.*, 51, 1961, p. 53-68.

(6) A. Faussurier, *La morphochromatographie et la connaissance de l'environnement*, Presse thermale et climatique, n° 3, 3e trimestre, 1970.

(7) J. P. Gelin, *Contribution à l'étude de la conductibilité électrique de l'eau* (*Thèse*, Centre Lyonnais associé au C.N.A.M., 1971).

(8) E. Heintz, *Elemente der Naturwissenschaft*, 2, 1973, p. 33-44.

(9) Landragin, *Contribution à l'étude de l'action simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique sur la conductivité électrique des électrolytes* (*Thèse*, Centre Lyonnais associé au C.N.A.M., 1973).

(10) G. Piccardi, *The Chemical Basis of Medical Climatology*, C. C. Thomas Publ. Co Springfield III, 1962.

(11) Th. Schwenk, *Bewegungsformen des Wassers. Nachweis feiner Qualitätsunterschiede mit der Tropfbild-Method*, Verlag freies Geistesleben, Stuttgart, 1976.

Centre de Réflexion et d'Études scientifiques,
sur l'Environnement,
Facultés Catholiques de Lyon,
25, *rue du Plat,*
69288 *Lyon Cedex* 1.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Mise au point de deux méthodes de détermination de l'enthalpie de formation de composés définis en milieu fondu. Application à* $CdCl_2KCl$. Note (*) de MM. **Benoît Cristol**, **Jacques Houriez** et **Daniel Balesdent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous proposons deux méthodes originales pour la détermination calorimétrique de l'enthalpie de formation de composés définis, l'une par formation du composé, l'autre par dissolution de celui-ci dans un bain fondu des sels constitutifs du composé. Appliquées au composé $CdCl_2KCl$, les deux méthodes ont donné des résultats concordants, conduisant à une enthalpie de formation à 298 K à partir de $CdCl_2$ et KCl de $- 5\,280 \pm 300$ cal/mole de $CdCl_2KCl$.

La détermination de l'enthalpie de formation de composés définis formés à partir de divers sels nécessite souvent beaucoup d'intermédiaires, ce qui rend le résultat peu précis.

Dans le cas du composé $CdCl_2KCl$ que nous avons pris en exemple, Bloom et Tricklebank [1] ont mesuré l'enthalpie de formation du composé à partir de $CdCl_2$ et KCl par calorimétrie de dissolution à 27°C; les résultats sont peu précis, puisque ces auteurs ont obtenu les deux valeurs de $-4\,330$ et $-3\,060$ calories en partant de mélanges $CdCl_2$-KCl respectivement aux titres molaires en KCl 0,15 et 0,50.

Sur des systèmes analogues ($MgCl_2$-chlorures alcalins). J. L. Holm [2] a déterminé à 700 K les enthalpies de formation de composés définis par combinaison de l'enthalpie de fusion du composé et de l'enthalpie de formation du mélange liquide, dans des zones de température différentes; ces déterminations nécessitent d'importantes corrections enthalpiques et conduisent à une précision que l'auteur évalue à environ 1 000cal/mole.

Nous avons mis au point deux méthodes générales de détermination de ces grandeurs, l'une par formation du composé dans le calorimètre à chaud, l'autre par dissolution du composé dans un bain de sels constituant le composé.

Nous exposerons ces méthodes en désignant $CdCl_2$ par A et KCl par B.

Première méthode. — Envisageons un bain calorimétrique; à la température T et formé, par mélange de A et B, d'une phase liquide en équilibre avec la phase solide AB (représenté par un point M sur la figure).

Dans ce bain, nous faisons tomber successivement quelques cristaux pesés de A pur, puis de B pur, à partir d'une zone extérieure au calorimètre et maintenue à la température T_0. On mesure des effets thermiques qui rapportés aux nombres de moles respectifs, valent ΔH (A) pour A et ΔH (B) pour B. Si les additions sont suffisamment modestes pour que le bain reste formé des phases précédentes, on a assisté à la formation d'une mole de AB par addition d'une mole de A et d'une mode de B, en plus de l'échauffement de T_0 à T de A et de B purs.

En désignant par H (X, T) l'enthalpie d'un corps X à la température T, on a le bilan :

$$\Delta H(A) + \Delta H(B) = H(AB, T) - H(A, T_0) - H(B, T_0),$$

d'où l'enthalpie de formation $\Delta Hf(T)$ du composé à la température T :

$$\Delta Hf(T) = \Delta H(A) + \Delta H(B) - [H(A, T) - H(A, T_0)] - [H(B, T) - H(B, T_0)]$$

ou, à la température T_0 :

$$\Delta Hf(T_0) = \Delta H(A) + \Delta H(B) - [H(AB, T) - H(AB, T_0)].$$

On utilise un microcalorimètre Calvet à haute température [3] muni d'un introducteur [4] maintenant le mélange sous atmosphère d'argon.

Le mélange à étudier est placé dans un tube cylindrique vertical en silice, fermé à son extrémité inférieure, laquelle est ajustée à la dimension de la pile fluxmétrique; la partie supérieure est reliée à l'introducteur par un soufflet métallique [4].

L'étalonnage est effectué par chute de billes de platine dans le bain depuis l'introducteur. L'enthalpie d'échauffement du platine est déduite de la compilation de Hultgren [5].

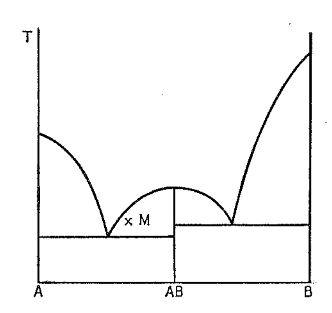


Diagramme de phases dans les coordonnées température T, titre molaire en B.

L'amplification et l'intégration du signal sont effectuées par un amplificateur potentiométrique C 5 EC et un intégrateur ITC commercialisés par « SETARAM ». L'amplitude maximale du signal à la sortie du calorimètre est de 50 μV.

Le chlorure de potassium à 99,5 % est commercialisé par « Merck »; le chlorure de cadmium pur et sec, commercialisé par « Prolabo », est sublimé sous vide à 500°C.

Les échantillons de chlorure de cadmium sont chauffés à 90°C sous vide poussé (10^{-5} Torr) à l'intérieur même de l'introducteur. Ce traitement permet l'élimination de l'eau éventuellement adsorbée au cours de la pesée et de la mise en place de l'échantillon.

Une étude radiocristallographique du binaire $CdCl_2$-KCl ne permet de déceler aucune solution solide au voisinage du composé défini étudié.

Pour un bain de titre molaire initial en KCl de 0,42 maintenu à T = 390°C, avec un introducteur à T_0 = 92°C, on a obtenu pour deux additions d'environ 0,016 g de KCl les deux valeurs de $\Delta H(B) = -19\,980$ et $-20\,210$ cal/mole et pour des additions d'environ 0,025 g de $CdCl_2$ les valeurs $\Delta H(A) = 24\,010$ et 24 350 cal/mole; ces valeurs jointes aux incréments enthalpiques de 3 890 cal/mole de KCl et de 5 520 cal/mole de $CdCl_2$ entre 92 et 390°C, conduisent à $\Delta Hf(390°C) = -5\,320$ calories avec une reproductibilité meilleure que 300 calories.

DEUXIÈME MÉTHODE. — Le bain calorimétrique est constitué d'une phase liquide homogène formée à partir de A et B, maintenue à la température T. On y fait tomber successivement : A, B et AB à partir de l'introducteur maintenu à T_0, ce qui donne les effets thermiques molaires respectifs ΔH' (AB), ΔH' (A), ΔH' (B).

On obtient directement l'enthalpie de formation de AB à la température T_0 :

$$-\Delta Hf(T_0) = \Delta H'(AB) - \Delta H'(A) - \Delta H'(B).$$

Ces mesures peuvent s'insérer dans un programme de détermination des enthalpies partielles des constituants d'une solution, qui fournit ΔH' (A) et ΔH' (B).

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour la première méthode. Il est cependant nécessaire dans ce cas de préparer du composé défini; on a réalisé un mélange équimolaire de A et B dans une ampoule en silice scellée sous vide; après chauffage à 800°C, on trempe l'ampoule, puis on la place dans un four dont la température est inférieure d'environ 10°C à la température de fusion du composé. Une étude radiocristallographique montre que le produit obtenu ne contient pas de produits de départ.

RÉSULTATS. — Nous avons effectué les mesures avec des bains de titres molaires x en KCl : 0,35; 0,40 et 0,45 maintenus à 584°C. L'introducteur est maintenu à 92°C. On obtient les résultats portés dans le tableau.

TABLEAU

x	ΔH' (B)	ΔH' (A)	ΔH' (AB)	$\Delta Hf(T_0)$
0,35	7 623	15 672	28 229	−4 933
			28 730	−5 434
			28 816	−5 520
0,40	8 338	15 243	28 463	−4 881
			28 641	−5 059
0,45	8 996	14 757	28 937	−5 184

La moyenne des six valeurs obtenues est :
$\Delta Hf(T_0)$ = − 5 170 cal/mole avec un écart type de 240 calories.

Pour une comparaison plus précise avec la première méthode, nous avons mesuré l'enthalpie d'échauffement du composé entre 92 et 390°C :

$$H\,(AB, 390°C) - H\,(AB, 92°C) = 9\,460 \text{ cal/mole}$$

ce qui conduit à ramener la valeur obtenue par la première méthode à 390°C (− 5 320) à sa valeur à 92°C (− 5 370). On peut de même extrapoler cette correction à 25°C de manière à obtenir la grandeur de formation du composé à 25°C : − 5 380 cal/mole par la première méthode et − 5 180 cal/mole par la deuxième méthode.

Les écarts des valeurs selon la première, comme selon la deuxième méthode, valent environ 300 calories, si bien que la concordance entre les deux méthodes est parfaite. On peut retenir comme valeur la plus probable :

$$\boxed{\Delta Hf(CdCl_2, KCl, 25°C) = -5\,280 \pm 300 \text{ cal/mole.}}$$

Les deux méthodes donnent des résultats parfaitement concordants, ce qui est une vérification *a posteriori* de la validité des deux méthodes et des techniques expérimentales utilisées.

Le choix de l'une des deux méthodes dépendra du problème particulier à résoudre; par exemple, dans le cas d'un composé à fusion non congruente où il est souvent délicat de préparer le composé pur, la première méthode donnera les meilleurs résultats; en revanche, dans le cas d'un composé présentant une solution solide, la seconde méthode pourra, seule, être utilisée.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) H. Bloom et S. B. Tricklebank, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 187-196.
(2) J. L. Holm, *Acta Chem. Scand.*, 27, n° 1, 1973, p. 361-363.
(3) J. C. Mathieu, F. Durand et E. Bonnier, *Thermodynamics* 1, *I.A.E.A.*, Vienne, 1966, p. 75.
(4) J. Mercier, *Third International Conference on Chemical Thermodynamics*, Vienne, 1, n° 4, 1973, p. 18.
(5) R. Hultgren et coll., American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, 1973.

Laboratoire de Thermodynamique chimique et appliquée,
École nationale supérieure des Industries chimiques,
Institut national polytechnique de Lorraine,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CATALYSE. — *Activité vis-à-vis de la transalkylation du toluène de zéolithes* NaY *partiellement échangées par des ions* NH_4^+, Cu^{2+} *ou* Ni^{2+} *et différemment activées.* Note (*) de MM. **Jean Bandiera**, **Claude Naccache** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

La zéolithe NaY n'induit pas la transalkylation du toluène

$$2\,CH_3-C_6H_5=C_6H_6+(CH_3)_2-C_6H_4.$$

Pour un même taux d'échange, les activités des différentes zéolithes étudiées décroissent suivant l'ordre : Ni (O) Y—Ni (II) Y—Cu (II) Y, Cu (O) Y et HY—LY. Contrairement au nickel, le cuivre métallique apparaît comme inactif; l'activité de la zéolithe Cu (O) Y serait due aux seuls protons créés au cours de la réduction des ions Cu^{2+} par l'hydrogène.

Les zéolithes catalysent de nombreuses réactions organiques; l'ensemble des résultats obtenus a été résumé et classé [(1), (2)]. Le caractère acide des zéolithes serait souvent à l'origine de leur activité; il en est ainsi, en particulier, pour la migration de la double liaison du 1-butène (3). Par ailleurs, la présence d'alumine accroît le taux de conversion et modifie la sélectivité du craquage thermique du toluène en phase homogène (4), réaction dont l'une des voies (la transalkylation) a été utilisée pour tester les propriétés acides de systèmes métal-zéolithe (5).

Le but des travaux résumés dans la présente Note est de caractériser l'activité de différentes zéolithes pour la transalkylation du toluène et de la relier à la nature, à la teneur et au degré d'oxydation du cation introduit par échange.

Le catalyseur de départ est une zéolithe NaY. Après échange dont le taux α est déterminé par spectrométrie de flamme, on obtient les zéolithes NH_4^+ Y, Cu^{2+} Y ou Ni^{2+} Y qui, soumises à un traitement thermique donné, fournissent les différents catalyseurs dont la nomenclature est transcrite dans le tableau.

TABLEAU

Activités, à 400°C, *de différentes zéolithes vis-à-vis de la transalkylation du toluène.*

Produits de départ	Traitements thermiques	Catalyseurs	Taux d'échange α (%)	Vitesse (mole $h^{-1}.g^{-1}$)
NH_4^+ Y............	16 h sous O_2 à 400°C	HY	36	0,30
			96,5	0,95
Cu^{2+} Y............		$(CuOH)^+HY$	35	0,46
NH_4^+ Y............	16 h sous O_2 à 550°C	LY	36	0,15
Cu^{2+} Y............		Cu (II) Y	9	0,08
			20	0,19
			35	0,30
			55	0,68
			87,5	0,63
Ni^{2+} Y............		Ni (II) Y	36	0,20
			72	2,04
Cu^{2+} Y............	5 h sous O_2 à 550°C + 16 h sous H_2 à 400°C	Cu (O) Y	35	0,29
Ni^{2+} Y............		Ni (O) Y	36	3,30
			72	7,05
Ketjen 13 (%)......	16 h sous O_2 à 550°C	$SiO_2-Al_2O_3$	-	0,02

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Quand la réaction est effectuée à 400°C, les produits obtenus sont essentiellement du benzène et un mélange des trois isomères du xylène. Pour l'ensemble des zéolithes étudiées, la vitesse V de la réaction augmente initialement, passe par une valeur maximale puis diminue au cours de la réaction. La durée de la période initiale d'activation est toujours supérieure à 1 h.

Cette évolution permanente de la vitesse rend délicate l'étude cinétique de la réaction et la comparaison des activités des différentes zéolithes étudiées. C'est pourquoi, pour caractériser l'activité et essayer de la relier à la nature des sites présents dans les différents systèmes catalytiques, nous avons choisi la valeur initiale de la vitesse de formation du benzène lorsque la réaction est effectuée dans les conditions suivantes : température 400°C, pression de toluène 7,11 Torr, débit du gaz porteur (N_2) 10 l (N.T.P.)/h. Cette valeur est obtenue par extrapolation au temps zéro des courbes $V = f(t)$, t temps de réaction.

Dans le tableau sont données les valeurs de la vitesse de formation du benzène obtenues pour les différentes zéolithes étudiées, en regard de la nature, du degré d'oxydation et de la teneur en cation inséré.

DISCUSSION. — Aucun doute n'existe quant au rôle joué par le caractère acide du catalyseur dans la réaction de transalkylation du toluène, puisque la zéolithe NaY non acide ([6]) est inactive à 400°C. Il apparaît donc intéressant de discuter les variations d'activité en fonction des modifications d'acidité qui résultent d'un échange et d'un traitement thermique donnés.

Pour un même taux d'échange (36 %), les zéolithes HY, Cu (II) Y et Cu (O) Y ont la même activité, nettement plus grande que celle de la silice-alumine. L'acidité d'une zéolithe HY réside dans le fait qu'elle contient des protons [([7]), ([8])]; celle d'une zéolithe Cu (II) Y serait due à ses ions Cu^{2+} ([9]). Nos résultats expérimentaux montrent que l'échange de deux ions Na^+ par deux protons ou par un ion Cu^{2+} conduit à deux solides ayant la même activité vis-à-vis de la transalkylation du toluène. La réduction par l'hydrogène de la zéolithe Cu (II) Y conduit à une zéolithe métallique Cu (O) Y contenant des protons ([9]). Le fait que son activité soit du même ordre de grandeur que celle des zéolithes HY et Cu (II) Y permet de penser que le modèle de réduction

$$(a) \qquad Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow Cu^0 + 2\,H^+$$

proposé par l'un d'entre nous et coll. ([9]) représente une réduction quantitative et que le cuivre métallique ainsi formé n'induit pas la transalkylation du toluène.

La zéolithe échangée à 36 % par des ions cuivriques et traitée sous oxygène à 400°C est plus active que les zéolithes HY et Cu (II) Y de même taux d'échange. Ce résultat corrobore ceux publiés par Ben Taarit et l'un d'entre nous ([9]) d'après lesquels ce solide contient à la fois des protons et des groupes $(CuOH)^+$ qui seraient donc aussi des sites actifs pour la transalkylation du toluène.

La déshydroxylation par chauffage à 550°C d'une zéolithe protonique HY fournit une zéolithe LY dont l'acidité est du type Lewis. Cette dernière adsorbe dans les mêmes conditions expérimentales deux fois moins d'ammoniac que la zéolithe HY ([6]), ce qui laisse supposer que la deshydroxylation transforme deux sites acides protoniques en un site acide de Lewis. Conformément à ce résultat, l'activité de la zéolithe LY est deux fois moindre que celle de la zéolithe HY (tableau).

L'examen de ce tableau montre encore que l'activité de la zéolithe Cu (II) Y est approximativement proportionnelle au nombre d'ions Cu^{2+} introduits par maille, tant que celui-ci n'atteint pas 15,4 ($\alpha = 55\%$). Par contre la zéolithe Cu (II) Y contenant 24,5 ions Cu^{2+} par maille ($\alpha = 87{,}5\%$) a presque la même activité que l'échantillon qui en contient 15,4; ce résultat indique que le nombre d'ions Cu^{2+} actifs, c'est-à-dire occupant des positions accessibles au réactif (probablement les sites S_{II} situés dans les supercages), est limité supérieurement. De plus, la zéolithe Ni (II) Y échangée à 36 % apparaît comme moins active que la zéolithe Cu (II) Y de même taux d'échange. Des études par diffraction des rayons X [10] ont montré que dans cette zéolithe deshydratée sous vide à 600°C, les ions Ni^{2+} occupant des sites S_{II} sont au nombre de 0,5 au plus par maille. Par suite, la faible activité de cet échantillon ne serait pas due à la faible activité intrinsèque d'un ion Ni^{2+}, mais résulterait plus probablement du petit nombre d'ions accessibles au réactif. Cette suggestion est étayée par le fait que la zéolithe Ni (II) Y échangée à 72 %, pour laquelle au moins 6 ions Ni^{2+} par maille occupent des sites S_{II} [10], est dix fois plus active que l'échantillon seulement deux fois moins échangé. Par suite, pour la transalkylation du toluène, un ion Ni^{2+} dans la mesure où il se trouve dans une supercage d'une zéolithe Y apparaît plus actif qu'un ion Cu^{2+} occupant une même position cationique.

Enfin, contrairement à la zéolithe Cu (II) Y, un traitement réducteur par l'hydrogène de la zéolithe Ni (II) Y échangée à 36 % accroît notablement son activité vis-à-vis de la transalkylation du toluène. Si la réduction des ions Ni^{2+} s'accompagne également d'une création de protons suivant le modèle (*a*), ce résultat indique que, contrairement au cuivre, le nickel métallique induit la transalkylation et qu'après réduction une fraction importante de ce métal est accessible au réactif.

L'évolution de la vitesse au cours de la réaction ne peut être définitivement interprétée dans la présente Note. Signalons cependant que le phénomène d'activation initiale observé avec toutes les zéolithes présentement étudiées est d'autant plus prononcé que l'échantillon considéré est plus actif; de plus, il est apparu dépendre considérablement de la nature et surtout du débit du gaz porteur. Ces faits expérimentaux permettent de penser qu'outre une augmentation du nombre et (ou) une modification de la nature des sites actifs comme l'ont suggéré Minachev et Isakov [11], des phénomènes diffusionnels en perturbant la dynamique de l'écoulement vers l'extérieur du cristal zéolithique des produits de la réaction formés en son sein provoqueraient une augmentation momentanée des pressions partielles de ces produits dans la phase gazeuse interne et seraient ainsi à l'origine du phénomène d'activation du catalyseur observé en début de réaction.

En conclusion, comme l'ont montré de nombreux travaux antérieurs, l'échange, même partiel, des ions Na^+ d'une zéolithe NaY par des ions NH_4^+, Cu^{2+} ou Ni^{2+} développe un caractère acide sur les zéolithes échangées. Corollairement, elles acquièrent des propriétés catalytiques en particulier une activité vis-à-vis de la transalkylation du toluène comme en témoignent les résultats résumés dans la présente Note.

Les protons, qu'ils proviennent de la décomposition des ions NH_4^+, de l'ionisation des molécules d'eau sous l'effet du champ des cations Cu^{2+} ou de la réduction par l'hydrogène des ions Cu^{2+} ou Ni^{2+}, sont toujours des sites actifs; un ion Cu^{2+} a une activité comparable à celle de deux protons, mais beaucoup plus faible que celle d'un ion Ni^{2+} dans la mesure où ce dernier occupe dans le réseau zéolithique une position accessible au toluène. Contrairement au nickel, le cuivre métallique ne semble pas induire la transalkylation du toluène.

Quant à la période initiale d'activation, d'autres expériences sont nécessaires pour en préciser l'origine.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) P. B. Venuto, *Adv. Chem. Ser.*, 102, 1974, p. 260.
(2) Kh. M. Minachev et Ya. I. Isakov, *Adv. Chem. Ser.*, 121, 1973, p. 451.
(3) J. Bandiera, M. Dufaux et C. Naccache, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1096.
(4) A. Froment, D. Duprez, M. Bastick et J. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2437.
(5) V. Penchev, N. Davidova, V. Kanazirev, H. Minchev et Y. Neinska, *Adv. Chem. Ser.*, 121, 1973, p. 461.
(6) J. Bandiera, Y. Ben Taarit et C. Naccache, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3419.
(7) A. E. Hirschler, *J. Catal.* 2, 1963, p. 428.
(8) C. J. Planck, *Proc. Intern. Congr. Catal.*, 3rd Amsterdam 1964, p. 727.
(9) C. Naccache et Y. Ben Taarit, *J. Catal.*, 22, 1971, p. 171.
(10) P. Gallezot et B. Imelik, *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, p. 652.
(11) Kh. M. Minachev et Ya. I. Isakov, *Proc.* 3rd *Intern. Conf. on Molecular Sieves*, Zurich et J. B. Uytterhoeven, ed.; Leuven University Press, 1973, p. 406.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Étude magnétochimique de l'association entre* MoS_2 et Co_9S_8 *dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration.* Note (*) de MM. **Vincent Perrichon**, **Jean Vialle**, **Pierre Turlier**, **Guy Delvaux**, **Paul Grange** et **Bernard Delmon**, transmise par M. Louis Néel.

On a mesuré, entre 77 et 600 K, la susceptibilité magnétique et l'aimantation de catalyseurs non supportés, constitués de sulfure de cobalt et de molybdène de concentration $r = Co/(Co + Mo)$ variable. Aux faibles concentrations en cobalt ($r < 0{,}03$), la majeure partie de celui-ci se trouve en solution solide dans MoS_2 sous forme d'ions Co^{4+}. Dans le domaine $0{,}25 < r < 0{,}5$ les résultats indiquent la présence d'ions Co^{4+} et de CoS_2. Pour les autres concentrations, le cobalt est sous forme de Co_9S_8.

Les résultats présentés ici concernent des catalyseurs composés de MoS_2 et de Co_9S_8 sans support. L'origine de la synergie catalytique entre ces deux composés dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration reste inexpliquée à l'heure actuelle. L'étude magnétochimique, dont les premiers résultats font l'objet de la présente Note, a pour but de compléter les informations déjà fournies par d'autres méthodes [(1), (6)] sur les modifications que peut subir la masse catalytique sulfurée lorsque le rapport $r = Co/(Co+Mo)$ varie.

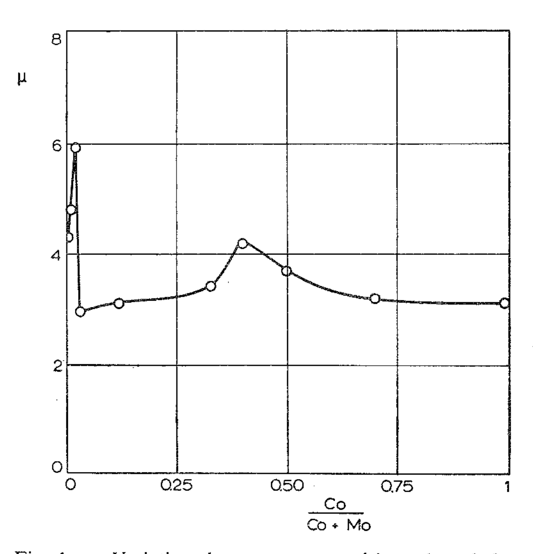


Fig. 1. — Variation du moment magnétique du cobalt.

Les échantillons ont été préparés par macération de mélanges de poudres de MoO_3 et de Co_3O_4 dans une solution de sulfure d'ammonium, suivie d'un traitement par un mélange H_2S-Ar à 400°C [(7), (8)]. La susceptibilité magnétique a été mesurée entre 77 et 600 K à l'aide d'une balance « SETARAM » MTB 10-8 selon la méthode de Faraday.

Le moment magnétique atomique du cobalt μ_B, en magnétons de Bohr, est relié à la constante de Curie atomique C_A, déterminée expérimentalement, par la relation

$$\mu_B = \left(\frac{3k}{N\beta^2} C_A\right)^{1/2} = 2{,}828\sqrt{C_A},$$

où β est le magnéton de Bohr. Les valeurs du moment, à 293 K, ainsi calculées pour les échantillons de diverses compositions, sont données sur la figure 1.

Les mesures effectuées à 77 K montrent, pour tous les échantillons, l'existence d'une phase ferromagnétique dont le point de Curie a été trouvé égal à 124 K. Le seul composé du cobalt connu pour avoir un point de Curie a cette température est le CoS_2. En admettant que toute l'aimantation $\sigma_{77\,K}$ est effectivement due à ce composé, nous avons calculé la quantité de CoS_2 présente dans le catalyseur. La figure 2 indique, dans cette hypothèse, la fraction Co{ CoS_2 }/Co { total } de cobalt présente sous forme de CoS_2.

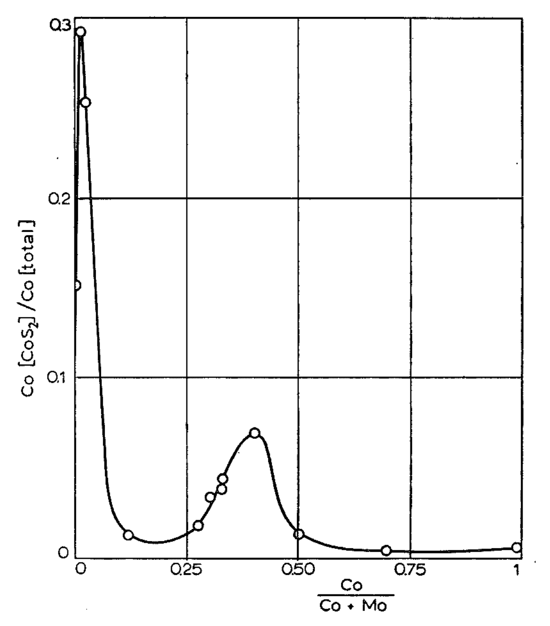


Fig. 2. — Fraction du cobalt présente sous forme de CoS_2.

La comparaison des résultats obtenus à 293 et 77 K permet certaines conclusions concernant les espèces présentes. Si l'on considère les résultats obtenus dans le domaine des basses concentrations en cobalt, les mesures à 293 K donnent, pour le moment magnétique, des valeurs très élevées : 5,9 μ_B pour $r = 0{,}02$, par exemple. Le seul ion cobalt ayant un tel moment magnétique est l'ion Co^{4+} à haut spin, qui possède 5 électrons célibataires. Son moment théorique est de 5,92 μ_B. Or, les mesures d'aimantation à 77 K montrent que 25 p. cent du cobalt sont sous forme de CoS_2, c'est-à-dire, selon S. Miyahara et T. Teranishi, divalents avec un moment de 1,8 μ_B (9). On doit donc considérer que seuls les 75 p. cent restants sont sous la forme de Co^{4+}, et qu'ils contribuent au moment magnétique élevé mesuré à 293 K. Par ailleurs, G. Hagenbach et B. Delmon [(3), (4)] avaient mis en évidence une diminution importante du paramètre **c** de MoS_2 cristallisé pour des catalyseurs contenant des concentrations comparables en cobalt. Comme l'ion Co^{4+} a un rayon ionique inférieur à celui de Mo^{4+} il est permis de penser qu'il y a substitution d'ions Mo^{4+} du réseau de MoS_2 par des ions Co^{4+}. A titre d'exemple, dans cette hypothèse, l'échantillon contenant 2 p. cent d'atomes de cobalt ($r = 0{,}02$), contiendrait une solution solide constituée de MoS_2 ayant en solution 75 p. cent du cobalt contenu dans l'échantillon

global (ce qui correspond à une concentration atomique, dans la solution solide, d'environ 1,5 p. cent) et une phase CoS_2, contenant les 25 p. cent restants. Le calcul montre cependant que la présence de ce Co^{4+} et de ce CoS_2 n'expliquent pas la totalité du magnétisme observé à 293 K : on obtiendrait en effet un moment magnétique de 4,9 μ_B au lieu de la valeur expérimentale de 5,9. La différence peut facilement s'expliquer par la présence d'un peu de Mo^{3+} et de Mo^{5+}, ce dernier décelé effectivement par RPE.

A. L. Farrager et P. Cossee ([10]) avaient émis l'hypothèse que c'était l'intercalation du cobalt dans le réseau de MoS_2 qui expliquait l'activité accrue de ce dernier. On vient de voir que les mesures magnétiques fournissent un fort argument supplémentaire en faveur d'une formation de solution solide de Co^{4+} dans MoS_2 dans les échantillons de basses teneurs en cobalt. Mais G. Hagenbach et B. Delmon [([3]), ([4])] avaient montré que cette intercalation s'accompagnait d'une réduction d'activité par unité de surface, par un facteur de 3 environ par rapport au MoS_2 pur, (ce qui correspondait à une activité neuf fois plus faible que celle mesurée au maximum de l'effet synergétique pour $r = 0{,}35$). Une réduction similaire de l'activité est observée pour les échantillons utilisés dans la présente étude. Il semble donc que, loin d'exalter l'activité, l'entrée du cobalt dans le réseau du MoS_2 réduise celle-ci.

Lorsque la concentration en cobalt croît au-delà de $r = 0{,}03$, le moment se stabilise à environ 3 μ_B, valeur qui est celle que l'on mesure pour la phase Co_9S_8 (3,07 μ_B). Cela signifie qu'il n'y a plus de cobalt en solution solide dans MoS_2, ce qui confirme les résultats antérieurs [([3]), ([4])].

Cependant, dans le domaine de concentration $0{,}25 < r < 0{,}5$, les catalyseurs présentent une anomalie décelable aussi bien à 77 K qu'entre 293 et 600 K. Pour expliquer ce phénomène, il est impossible de reprendre le raisonnement fait pour le domaine de basse concentration. Par exemple, pour $r = 0{,}40$, où 7 p. cent du cobalt sont sous forme de CoS_2, il faudrait près de 30 p. cent d'ions Co^{4+} pour obtenir la valeur expérimentale du moment, soit 4,17 μ_B. Nous pensons donc que la formation de CoS_2 modifie profondément la phase MoS_2 en créant superficiellement, dans ce domaine de concentration, des espèces très réactives comme Mo^{3+} ou Mo^{5+}, dont les moments respectifs de 3,8 et 1,7 μ_B pourraient rendre compte des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

([1]) G. Hagenbach, P. Menguy et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1220.
([2]) G. Hagenbach, P. Menguy et B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 83, 1974, p. 1-7.
([3]) G. Hagenbach et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1489.
([4]) G. Hagenbach, P. Courty et B. Delmon, *J. Catalysis*, 31, 1973, p. 264-273.
([5]) P. Grange et B. Delmon, *J. Less Common Metals*, 36, 1974, p. 353-360.
([6]) P. Canesson, B. Delmon, G. Delvaux, P. Grange et J. M. Zabala, *6th Intern. Congress on Catalysis*, (accepté pour publication).
([7]) G. Hagenbach, P. Courty et B. Delmon, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 783.
([8]) G. Hagenbach, P. Courty et B. Delmon, *J. Catalysis*, 23, 1971, p. 295-300.
([9]) S. Miyahara et T. Teranishi, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 896-897.
([10]) A. L. Farrager et P. Cossee, dans J. W. Hightower (ed.), *Catalysis* (*Proc. Vth Congr. Catalysis*, North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1409-1418).

V. P., J. V., P. T.,
Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne*
et
G. D., P. G., B. D.,
Groupe de Physico-Chimie minérale et de catalyse,
place Croix du Sud 1,
1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de la teneur en eau sur le comportement électrochimique du titane en milieu* N, N-*diméthylformamide en présence d'acide chlorhydrique*. Note (*) de MM. **Yves Roques, Jacques-Alain Petit, Jacques Mathieu** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'évolution du potentiel de corrosion du titane en fonction du temps et le tracé des courbes intensité-potentiel dans les milieux N,N-diméthylformamide-acide chlorhydrique 1 N, pour diverses teneurs en eau (0,02 à 0,5 M), ont permis de dégager l'influence très nette de l'addition d'eau. La tendance à la passivité du titane dans ces milieux s'estompe quand la concentration en eau est inférieure à 0,05 M environ.

Le comportement électrochimique du titane en milieu acide chlorhydrique aqueux a fait l'objet de nombreuses études. En revanche, à l'exception des solutions de HCl dans le méthanol [(1), (2)], peu de travaux concernent les milieux non aqueux [(3), (4)].

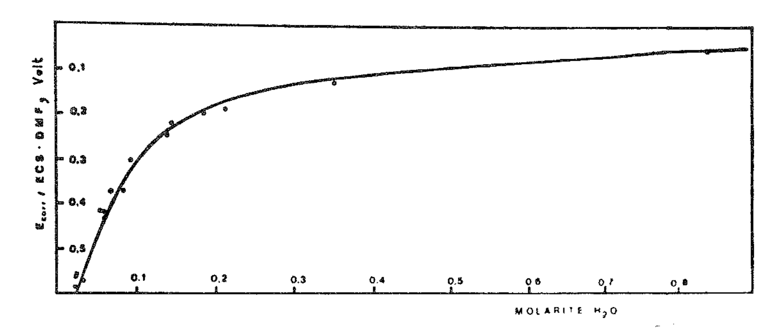


Fig. 1. — Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps à différentes teneurs en eau.

Compte tenu de l'intérêt des solvants non aqueux dans l'industrie chimique, la connaissance du comportement électrochimique des matériaux dans ces milieux se révèle nécessaire. La présente Note a trait à l'étude du système titane N, N-diméthylformamide (DMF)-HCl 1 N.

Le montage expérimental classique comprend une cellule à trois électrodes thermorégularisée, alimentée par un ensemble potentiostatique complet. La température des milieux préparés à partir de DMF ($H_2O \leq 0,01\,\%$) et d'acide chlorhydrique gazeux sec est maintenue à 25 ± 0,1°C. Les diverses concentrations en eau sont obtenues par introduction de quantités connues d'eau distillée. Les milieux sont désaérés à l'azote, préalablement desséché sur colonne de P_2O_5, avant barbotage dans un flacon de garde rempli de DMF. La cellule est isolée de l'environnement ambiant. Le dosage de l'eau est effectué par la méthode de Karl Fischer automatisée.

Les potentiels sont mesurés et exprimés par rapport à celui d'une électrode de référence au calomel saturé dans le DMF (ECS-DMF) (5).

L'électrode de travail est constituée d'un cylindre de titane non allié T 40 de surface exposée égale à 2,6 cm^2 environ. L'état de surface résulte d'une abrasion mécanique sur papier au carbure de silicium jusqu'au grade 600.

Le tracé des courbes intensité-potentiel est effectué à la vitesse de 0,72 V/h, après obtention d'un état quasi-stationnaire.

L'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour diverses valeurs de la teneur en eau (*fig.* 1) est caractérisée par deux domaines distincts. Aux teneurs inférieures à 0,07 M environ, des valeurs stables sont obtenues rapidement et le potentiel décroît. Au-delà de 0,07 M la stabilisation est beaucoup plus longue et résulte d'une augmentation du potentiel vers les valeurs nobles.

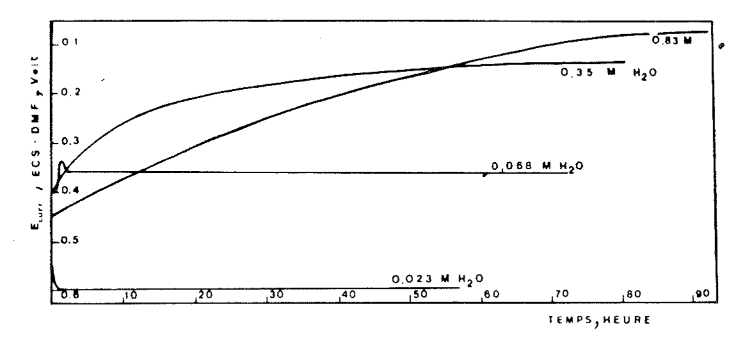


Fig. 2. — Variation des valeurs stationnaires du potentiel de corrosion en fonction de la teneur en eau.

La figure 2 représente la variation des valeurs stationnaires du potentiel de corrosion en fonction de la teneur en eau. On notera d'une part, l'évolution vers les valeurs nobles pour des teneurs en eau croissantes, d'autre part, une tendance à l'obtention d'une valeur constante du potentiel pour une concentration en eau supérieure à 0,3 M environ. Ces observations traduisent l'absence de passivité pour le système électrochimique considéré aux faibles teneurs en eau (0,3 M).

L'analyse des courbes intensité-potentiel (*fig.* 3) permet de constater l'existence d'une densité de courant, pour une concentration en eau de 0,35 M, caractéristique du système lent Ti-DMF-HCl à l'état passif.

Ces résultats sont confirmés par l'examen micrographique du titane après les essais. En effet, aucune piqûre de corrosion n'apparaît même après un maintien à + 1,1 V/ECS-DMF : ce comportement est à rapprocher de celui du titane dans HCl aqueux pour lequel les potentiels de germination des piqûres sont voisins de 10 V ([6]).

Aux basses teneurs en eau ($H_2O \leqq 0{,}022$ M), la densité de courant augmente fortement en fonction du potentiel et rend compte du caractère actif du système électrochimique, Les courbes de polarisation présentent un domaine linéaire caractéristique de la dissolution active avec une pente de Tafel dont la valeur est voisine de 60 mV/décade.

L'examen métallographique des surfaces corrodées met en évidence des piqûres nombreuses et peu profondes pour les faibles teneurs en eau. Pour les teneurs plus élevées, des piqûres en faible nombre tendent à croître en profondeur.

Le potentiel de germination des piqûres ne peut être déterminé aussi clairement que dans le cas des milieux méthanol-HCl ([2]). Cependant, la passivité se manifeste dans les milieux étudiés pour une teneur en eau de 0,33 M, valeur observée dans les milieux méthanol-HCl.

Les résultats présentés sont en accord avec l'augmentation de la vitesse de corrosion pour des concentrations en eau inférieures à 0,8 %, observée par Demo ([3]), mais dans des conditions expérimentales différentes des nôtres – HCl à 0,5 % en poids dans le DMF à l'ébulition (153°C). Le milieu, lors de la dissolution à des densités de courant élevées, présente une coloration jaune-vert; ceci est en faveur d'une valence de dissolution comprise entre 3 et 4, mise en évidence par Franklin et Seklemian ([4]).

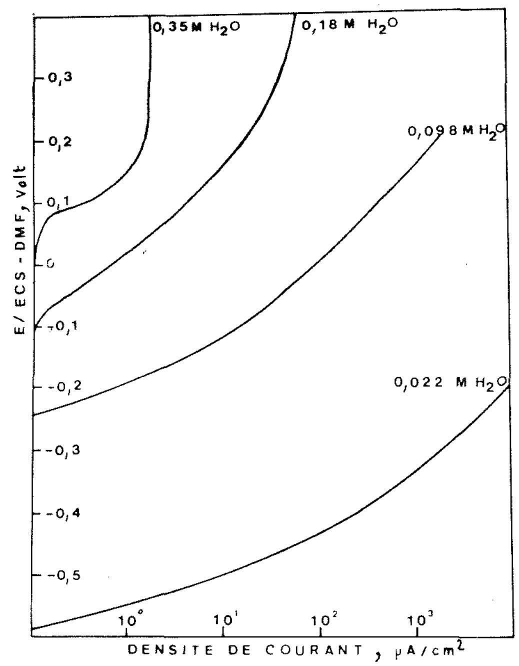


Fig. 3. — Courbes intensité-potentiel à différentes teneurs en eau.

En résumé, le comportement électrochimique du titane dans les milieux DMF-HCl dépend nettement de la teneur en eau. Une faible augmentation de 0,022 à 0,3 M fait passer le système électrochimique de l'état actif à l'état passif. Une attaque localisée sous forme de piqûres se manifeste d'autant mieux que la teneur en eau est plus faible.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

([1]) I. A. MENZIES et A. F. AVERILL, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 807.
([2]) F. MANSFELD, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (9), 1971, p. 1412.
([3]) J. T. DEMO, *Chem. Eng. World*, 7 (5), 1972, p. 115.
([4]) T. C. FRANKLIN et H. V. SEKLEMIAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 1959, p. 181.
([5]) M. TEZE et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1372.
([6]) T. R. BECK, *Localized corrosion* (*Proc. Int. cong. N.A.C.E.*, Williamsburg, décembre, 1971, p. 664).

Y. R. et J. M. :
Laboratoire de Chimie analytique;
J.-A. P. et F. D. :
Laboratoire de Métallurgie physique,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S., n° 263,
École nationale supérieure de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la structure de divers hydroxy-2, (R-1′, R′-3′) benzoyl-3, acrylates de méthyle et de leurs esthers méthyliques.* Note (*)

de M. **Jacques Auger**, Mme **Colette Belinski**, MM. **François-Xavier Lalau-Keraly, Pierre Nivière** et **Marc Payard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse des spectres infrarouges et de RMN de divers hydroxy-2, (R-1′, R′-3′) benzoyl-3, acrylates de méthyle et de leurs éthers méthyliques permet une approche de leurs structures moléculaires.

Une série de composés de formule générale :

R=H, CH_3
R′=H, Cl, F, OCH_3, NO_2
R″=H, CH_3

ont été préparés par synthèse.

Les spectres infrarouges et RMN ont été effectués afin de déterminer leurs structures.

Dans le domaine spectral allant de 4 000 à 2 000 cm^{-1}, les spectres infrarouges des composés où R″ = H ne présentent aucune bande de vibration pouvant être attribuée à la présence de radicaux hydroxyles libres; les spectres de ces corps, mis en solution dans du tétrachlorure de carbone ou en suspension dans du polychlorofluoroéthylène, montrent dans la région des vibrations de valence ν (OH) un massif d'absorption de faible intensité et s'étendant jusqu'à des fréquences relativement basses (2 500 cm^{-1}). Il est donc probable que les radicaux hydroxyles soient fortement liés par liaisons hydrogène intramoléculaires, la mise en solution ne pouvant briser ces liaisons.

Les spectres RMN correspondants permettent de dire que l'énolisation de ces composés est voisine de 100 %.

La bande de vibration ν (=CH) du groupement éthylénique apparaît vers 3 070 cm^{-1}, sur les spectres infrarouges de tous les composés étudiés. Son intensité et sa position ne semblent pas liés à la présence du groupement –OH dans les molécules.

On observe, à 3 120 cm^{-1}, sur les spectres infrarouges des dérivés où R″ = H, effectués à l'état solide, une seconde bande de vibration ν (=CH) éthylénique; sur les spectres correspondants des corps en solution dans du tétrachlorure de carbone, seul le premier pic est observé.

L'étude des spectres RMN des différents composés en solution dans du chloroforme deutérié montre que, pour les corps de la série où R″ = H il n'y a qu'une seule forme possible tandis que pour ceux de l'autre série, l'hydrogène du groupement éthylénique fait apparaître deux pics, et par conséquent se présente sous deux formes : une première (H déblindé de $0,2.10^{-6}$) représentant 75 % et une seconde (H blindé) correspondant à 25 %.

D'autre part, le pic correspondant à cet hydrogène éthylénique étant plus déplacé par effet de blindage (de $0,5.10^{-6}$ environ), pour les composés de la série où R″ = CH_3 que pour ceux de l'autre série (R″ = H), on peut en déduire que, dans le cas de ces derniers dérivés la molécule est plane puisque l'hydrogène déblindé ($6,9.10^{-6}$) est dans le plan du noyau benzénique, ce qui n'est pas le cas pour les autres dérivés.

De plus, dans le cas des composés où R″ = CH_3, on peut attribuer le blindage du proton éthylénique, pour la forme existant à 25 %, à la présence d'une conformation *s-trans* où ce proton serait hors du cône de déblindage du groupement carbonyle et éloigné du noyau aromatique.

Expérimentalement, nous avons trouvé pour le composé où R = OCH_3, R′ = H et R″ = CH_3, 6,3 et $6,5.10^{-6}$ et pour le composé où R = H, R′ = H et R″ = CH_3, 6,2 et $6,4.10^{-6}$; il est donc possible de conclure que pour ces derniers dérivés on se trouve en présence de la forme *s-cis* à 75 % et de la forme *s-trans* à 25 %, avec une double liaison qui ne semblerait pas située dans le plan du noyau benzénique, alors que pour les corps de la série énolisée, on n'a que la forme *s-cis* à 100 % où la double liaison semble située dans le plan du noyau benzénique.

Sur les spectres infrarouges des composés où R″ = CH_3, la vibration de valence ν (C=O) ester apparaît à 1 750 cm^{-1}; sur ceux des corps de l'autre série effectués à l'état solide, cette vibration est observée soit à 1 730 cm^{-1} soit à 1 750 et 1 730 cm^{-1}; après mise en solution dans du tétrachlorure de carbone, cette vibration apparaît sur les spectres à 1 750 cm^{-1} uniquement; le pic à 1 730 cm^{-1} correspond donc vraisemblablement à des radicaux carbonyle du groupement ester, liés à l'état solide par des liaisons intermoléculaires.

En ce qui concerne la vibration de valence ν (C=O) cétone, on observe sur les spectres infrarouges des dérivés où R″ = H, un massif d'absorption intense vers 1 600 cm^{-1}, cette région du spectre n'étant pas modifiée par la mise en solution dans le tétrachlorure de carbone; cette fréquence de vibration relativement basse correspond bien à la vibration de valence ν (C=O) cétone d'une structure de chélate conjugué ([1]).

Sur les spectres infrarouges des dérivés de l'autre série (R″ = CH_3), effectués à l'état solide, la vibration de valence ν (C=0) apparaît à 1 660 cm^{-1}; sur les spectres correspondants des corps en solution, ce pic est dédoublé, et une nouvelle fréquence de vibration est observée à 1 650 cm^{-1}

Les intensités relatives de ces deux pics sont différentes, la bande absorbant à 1 660 cm^{-1} étant beaucoup plus importante que celle située à 1 650 cm^{-1}. Ce phénomène est analogue à celui déjà étudié pour l'O-nitroacétophénone ([1]); il correspondrait à un équilibre entre deux isomères conformationnels, dans le cas de l'isomère *s-cis*, la vibration de valence ν (C=O) cétone apparaissant à la fréquence la plus élevée (1 660 cm^{-1}), et dans le cas de l'isomère *s-trans* à 1 650 cm^{-1}. A l'état solide ces dérivés se trouveraient donc uniquement sous la forme *s-cis* et en solution sous les deux formes, l'isomère *s-trans* étant en plus faible quantité que l'isomère *s-cis*.

Cette analyse est en bon accord avec les résultats trouvés en RMN.

En conclusion, il est possible de proposer pour les composés où R″ = H, la conformation suivante :

et pour les dérivés où R″ = CH_3 :

Conformation *s-cis* Conformation *s-trans*

Ces corps se trouvant en solution à 25 % sous la forme de l'isomère *s-trans* et à 75 % sous la forme de l'isomère *s-cis*, et, à l'état solide, uniquement sous la forme de l'isomère *s-cis*.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) C.N.R.RAO : *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1963.

Laboratoire O.N.E.R.A.,
29, *avenue de la Division-Leclerc*,
92320 *Châtillon-sous-Bagneux;*

Laboratoire de Chimie organique thérapeutique,
Faculté de Pharmacie,
37000 *Tours;*

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
63000 *Clermont-Ferrand.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de l'excitation de l'azote et de l'air dans une décharge de micro-ondes.* Note (*) de Mme **Monique Locqueneux-Lefebvre** et M. **Roger Ben-Aim**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le spectre d'émission de l'azote dans une décharge de micro-ondes a été étudié pour des pressions de 1 à 5 Torr. C'est essentiellement un spectre moléculaire dans lequel on distingue par ordre d'intensités décroissantes : le second système positif de N_2, le premier système négatif de N_2^+ et le premier système positif de N_2. Le second système positif de l'azote moléculaire neutre donne un spectre de second ordre très intense. Des décharges dans l'air ont également été réalisées jusqu'à la pression atmosphérique. Ces plasmas ont été étudiés en fonction des différents paramètres expérimentaux en vue de leur utilisation dans des synthèses chimiques.

La production d' « azote actif », a suscité un grand nombre de travaux. La plupart ont trait à des décharges dans l'air ou dans des mélanges N_2-O_2 produites dans des appareils à arc ou à électrodes ([1]).

Cette Note expose des résultats relatifs à la décharge de micro-ondes dans un courant d'azote ou d'air.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — La méthode est analogue à celle que nous avons utilisée pour exciter l'oxygène ([2]). Les plasmas sont produits en système dynamique dans un tube en silice qui traverse une cavité résonnante construite suivant le modèle de la cavité n° 1 de Goudmand et coll. ([3]) ; celle-ci est alimentée par une source hyperfréquence de 2 450 MHz (« Thomson CSF ») qui fournit une puissance continue de 15 à 1 500 W.

Les spectres d'émission sont enregistrés entre 3 000 et 9 000 Å à l'aide d'un monochromateur à réseau « Jobin-Yvon » type HRS^1 et d'un photomultiplicateur « RCA » C31 alimenté sous 1 500 V.

I. LE PLASMA D'AZOTE. — Les expériences sont réalisées à débit constant, pour des pressions qui peuvent être très importantes. Pour l'étude spectrale nous nous sommes limités au domaine de 1 à 5 Torr et une puissance hyperfréquence P_{HF} à la sortie du générateur de 200 W. La lumière émise par le plasma est analysée à différentes distances de la cavité (dans ce travail, le plus souvent à 15 mm).

En accord avec les résultats obtenus dans les décharges de micro-ondes par Kaufman et Kelso ([4]), Beale et Broida ([5]) et Cramarossa, Ferraro et Molinari ([6]). nous observons un spectre de bandes, c'est-à-dire un spectre moléculaire dans lequel nous identifions le premier et le second système positif de N_2 et le premier système négatif de N_2^+.

Le second système positif de l'azote moléculaire neutre. — C'est de loin, le système le plus intense. Il correspond à la transition $C^3\,\Pi\,u \rightarrow B^3\,\Pi\,g$ ([7]). Nous observons toutes ses bandes même les plus faibles. Il s'obtient très facilement dans les décharges de micro-ondes et masque les systèmes moins intenses dont les bandes se situeraient dans le même domaine de fréquence.

Avec des intensités comparables aux bandes les plus importantes, nous enregistrons 4 bandes dont les 3 plus intenses sont dégradées vers le violet et dont les têtes se situent entre 5 900 et 7 200 Å. Elles correspondent aux longueurs d'onde 5 906, 6 318,6, 6742

TABLEAU

Second système positif de l'azote moléculaire.

Comparaison entre les intensités, en unité arbitraire, du premier et du second ordre.

$P_{HF} = 200$ W, $P_{azote} = 5$ Torr, débit = 10 l/mn.

λ (Å) Premier ordre	λ (Å) Second ordre	I Premier ordre	I Second ordre
–	5 628,6	–	6
–	5 639,6	–	4
–	(+) 5 906,04	–	80
–	5 924,0	–	74
–	5 953 6	–	59
3 104,0	6 208,0	16	26
3 116,7	6 233,4	34	55
3 136	6 272	75,5	HE
3 159,3	(+) 6 318,6	HE	HE
3 263,1	6 536,2	14	42
3 285,3	6 570,6	15,5	33
3 309	6 618	13	36 (*)
3 339	6 678	–	45
3 371,3	(+) 6 742,6	HE	HE
3 500,5	7 001,0	20	10
3 536,7	7 073,4	106	51
3 576,9	(+) 7 153,8	HE	101
3 671,9	7,343,8	15	25
3 710,5	7 421	40,5	27
3 755,4	7 510,8	84	41
3 804,9	7 609,8	82	50
3 857,9	7 715,8	13	26
3 894,6	7 789,2	23	–
3 943,0	7 886	27	5
3 998,4	7 996,8	36	6
4 059,4	–	23	–
4 094,8	–	8	–
4 141,8	–	12	–
4 200,5	–	16	–
4 269,7	–	14	–
4 343,6	–	6	–
4 355,0	–	4	–
4 416,7	–	3,5	–
4 490,2	–	3,5	–

(*) Participation de N_2^+ à 6 616 Å.

et 7 153 Å. Il s'agit du *second ordre du second système positif de* N_2. D'ailleurs nous retrouvons toutes les autres bandes de ce système, compte tenu du domaine de longueurs d'onde exploré. Dans le tableau ci-joint, nous avons comparé les intensités relatives des bandes correspondantes du premier et du second ordre.

Le premier système négatif de l'azote moléculaire N_2^+. — Nettement moins intense que le précédent, il correspond à la transition $B^2\,\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\,\Sigma_g^+$. Ses bandes les plus importantes sont telles qu'elles sont rapportées par Pearse et Gaydon [(7), p. 218)]. Là encore, nous observons un second ordre relativement intense à ν/2.

Le premier système positif de l'azote moléculaire neutre. — C'est le moins intense; il correspond à la transition $B^2\,\Pi\,g \rightarrow A^3\,\Sigma_u^+$. Il est assez difficile à caractériser à cause des bandes importantes du second ordre du second système positif de N_2. Cependant, il apparaît presque seul entre 5 300 et 5 900 Å.

Les atomes N. — Leur mise en évidence dans le spectre d'émission du plasma d'azote est difficile à cause de leur recombinaison très rapide et de l'intensité du spectre moléculaire. Cependant, nous savons que la décharge hyperfréquence dans l'azote est une méthode de production des atomes qui est utilisée dans diverses synthèses [(8), (9)] et le titrage par NO des atomes N est tout à fait classique [(4 b) par exemple].

II. Le plasma d'air. — Nous avons réalisé des plasmas d'air pour des pressions allant de 1 Torr à la pression atmosphérique incluse; pression très nettement supérieure à celles normalement possibles dans des systèmes analogues [230 Torr à 0,67 atm selon la cavité, pour l'azote pur (10)]. Nous avons analysé la lumière émise à des distances variant entre 15 et 150 mm de la sortie de la cavité.

Les spectres des postluminescences des plasmas d'air réalisés à basses pressions sont très compliqués; cependant, ils ont été très étudiés et sont assez bien connus. Dans des conditions voisines des nôtres, on peut citer les travaux de Broida et coll. (11) et Kaufman (12). Nous observons une superposition du spectre du plasma d'azote et des raies principales de l'oxygène auxquels s'ajoutent des bandes dues aux oxydes d'azote.

A 8 cm de la cavité par exemple, pour une pression de 5 Torr et un débit de 10 l/mn, le spectre de la décharge est très atténué; il reste essentiellement les bandes les plus importantes du second système positif de N_2 (1er et 2e ordre) ainsi que les raies à 7 771 et 8 446 Å de OI et nous voyons apparaître de façon mesurable, la zone de postluminescence jaune verdâtre caractéristique de la réaction globale $NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu$.

Influence du débit. — A pression constante, l'étendue de la postluminescence jaune-verdâtre augmente avec le débit. A 5 Torr, quand on fait varier le débit entre 10 et 90 l/mn, cette zone envahit peu à peu toute l'enceinte réactionnelle et se prolonge jusqu'à l'entrée de la pompe située à plus de 1,50 m.

Influence de la pression. — A débit constant, quand on augmente la pression, la décharge rose puis la zone de postluminescence jaune-verdâtre disparaissent peu à peu dans la cavité et on observe vers l'extrémité du tube (L = 500 mm) les vapeurs rousses caractéristiques de l'équilibre $2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$. Si on continue d'augmenter la pression, la décharge devient extrêmement sensible aux brusques variations de débits ou de pressions; on peut cependant obtenir une décharge stable dans l'air jusqu'à la pression atmosphérique pour des puissances hyperfréquence à la sortie du générateur supérieures ou égales à 600 W et des débits inférieurs à 0,5 l/mn. A cette pression, la décharge est difficile à étudier car le tube de silice fond rapidement malgré un refroidissement énergique. Ceci indique la présence de recombinaisons très importantes et très exothermiques sur les parois du réacteur.

En conclusion, la décharge de micro-ondes dans l'azote produit de nombreuses molécules excitées et des atomes. Quelles que soient nos conditions expérimentales, nous observons les mêmes espèces. Or d'après Eremin et coll. ([12]), les molécules d'azote excitées participent elles aussi à des réactions chimiques; comme d'une part, nous pouvons obtenir des décharges dans l'air à toutes les pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique et que d'autre part nous sommes loin d'avoir utilisé la puissance maximale d'excitation disponible (1 500 W), nous pouvons espérer former et étudier des quantités relativement importantes d'azote « excité » disponible pour des réactions de synthèse.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

([1]) R. J. PARSONS, *J. Inst. of Fuel*, 1970, p. 524.

([2]) J. CHAMBOUX, A. M. DIAMY et R. I. BEN-AIM, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 219.

([3]) C. DUPRET, B. VIDAL et P. GOUDMAND, *Rev. Phys. Appl.*, 5, 1970, p. 337.

([4]) F. KAUFMAN et R. J. KELSO, (*a*) *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 510; (*b*) 8e *Symp. int. Comb.*, 230, 1960.

([5]) G. E. BEALE et H. P. BROIDA, *J. Chem. Phys.*, 31, 4, 1960, p. 1030.

([6]) F. CRAMAROSSA, G. FERRARO et E. MOLINARI, *J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer*, 14, (6), 1974, p. 419-436.

([7]) R. W. B. PEARSE et A. G. GAYDON, *The Identification of Molecular Spectra*, London, Chapman and Hall, L.T.D., 1965.

([8]) A. S. VLASTARAS et C. A. WINKLER, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2837.

([9]) MORSE et F. KAUFMAN, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1785.

([10]) B. VIDAL, C. DUPRET et P. GOUDMAND, *J. Chim. Phys.*, 68, (7/8), 1971, p. 1213-1216.

([11]) W. H. KURZWEG, A. M. BASS et H. P. BROIDA, *J. Mol. spectr.*, 1, 1957, p. 184-200; *T.F.S.*, 57, 1961, p. 259-265.

([12]) F. KAUFMAN, *Proc. Roy. Soc.*, 247, 1958, p. 123-139; *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 352-353.

([13]) M. M. BOROGODSKII et E. N. EREMIN, *Russ. J. Phys. Chem.*, 38, 1964, p. 1008.

Laboratoire de Chimie générale,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cédex* 05.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de* Ag^{110m}, Cd^{109}, In^{114m}, Sn^{113} *et* Sb^{125} *dans l'étain liquide.* Note (*) de Mlle **Marie-Odile du Fou** et **M. Maurice Gerl**, présentée par M. André Guinier.

Nous décrivons une méthode précise de mesure du coefficient de diffusion dans les métaux liquides, utilisant une cellule à cisaillement, évitant toute redistribution du soluté au cours du refroidissement. Les résultats obtenus montrent que l'effet de valence pour la diffusion d'un soluté est faible.

La mesure des coefficients d'auto-et d'hétérodiffusion D dans les liquides présente un grand intérêt. Les modèles décrivant les mouvements atomiques dans les liquides doivent, en effet, être ajustés de manière à fournir des coefficients de diffusion réalistes.

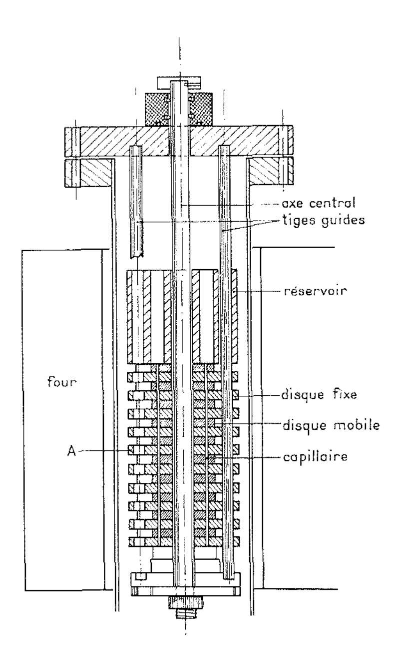


Fig. 1. — Schéma de la cellule de la diffusion, montrant les disques repérés les uns par rapport aux autres par les tiges guides, et le réservoir de remplissage. Le disque intermédiaire A contient initialement l'isotope radioactif, qui est mis en contact avec les capillaires après leur remplissage.

D'autre part, la simulation par les méthodes de dynamique moléculaire des mouvements atomiques utilise des potentiels semi-empiriques qui doivent être choisis de manière à retrouver des valeurs correctes pour D. Les méthodes les plus fréquemment utilisées, du réservoir-capillaire ou du long capillaire, présentent l'inconvénient d'une mauvaise définition géométrique du système; de plus, les corrections de montée en température et de refroidissement sont importantes et le soluté peut ségréger au cours de la solidification du liquide, ce qui conduit à des erreurs importantes, dans la mesure de D [1].

Dans la méthode que nous avons mise au point, inspirée de celle de Potard ([2]), la cellule de diffusion est composée d'un empilement de vingt disques de graphite nucléaire centrés sur un axe vertical commun (*fig.* 1). De l'extérieur du four, la position relative de ces disques peut être parfaitement déterminée, de manière à former quatre capillaires, de longueur 80 mm, et de diamètre 1,5 mm, suffisamment faible pour éviter toute convection. Au cours d'une mesure, le déroulement des opérations est le suivant :

a. sur quatre cylindres d'étain pur de diamètre 1,5 mm et de longueur 4 mm, un isotope radioactif du soluté étudié est déposé par électrolyse à partir d'une solution chlorhydrique

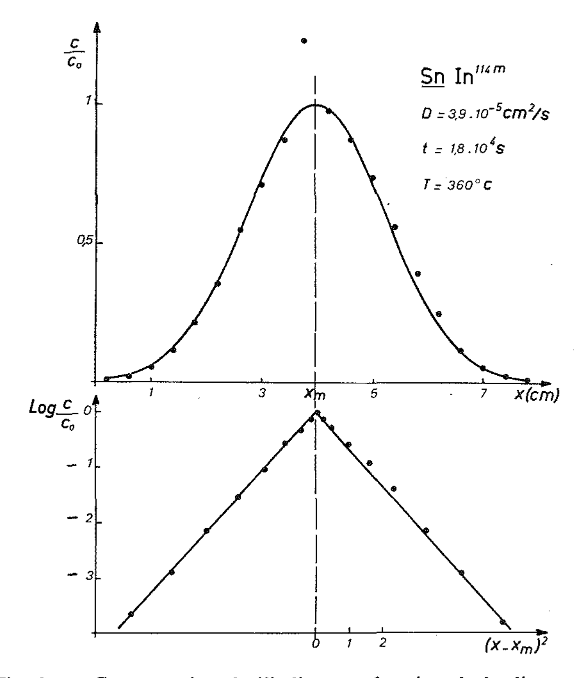


Fig. 2. — Concentration de l'indium en fonction de la distance.

convenablement neutralisée; ces cylindres sont insérés dans un disque intermédiaire placé au milieu de la cellule;

b. après remplissage de la cellule, le contact entre traceur radioactif et capillaires n'est établi que lorsque la température de mesure est atteinte dans le four de traitement;

c. lorsque le traitement de diffusion est terminé, chaque capillaire est sectionné *in situ* dans la cellule à cisaillement et le refroidissement du système est effectué. Cette méthode permet de déterminer avec précision température et durée de l'expérience et d'éviter toute ségrégation du soluté au cours du refroidissement;

d. l'analyse radioactive des échantillons est réalisée grâce à un système standard de comptage γ. L'épaisseur de la couche radioactive initiale est suffisamment faible pour que la solution de couche mince puisse être utilisée :

$$c(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right),$$

où Q est le nombre d'atomes radioactifs dissous. La figure 2 montre ainsi le résultat des mesures effectuées dans un capillaire; la pente des droites obtenues permet de déterminer D avec une déviation standard de l'ordre de 3 % par expérience, la reproductibilité de différentes mesures étant environ 5 %.

Nous avons mesuré le coefficient de diffusion de solutés de masse voisine de l'étain et de valence différente, de manière à mettre en évidence l'effet de valence sur D.

Le tableau donne les résultats obtenus.

TABLEAU

Valeurs des coefficients de diffusion, moyennes de n mesures à la température T; *z_i est la valence relative des solutés par rapport au solvant, dont le coefficient de diffusion est* D_s

Soluté	z_i	T (°C)	t (10^3 s)	n	D_i (10^{-5} cm^2.s^{-1})	D_i/D_s
Ag^{110m}...........	− 3	355	18,0	3	3,8 ± 0,2	0,97
Cd^{109}............	− 2	354	28,8	4	2,1 ± 0,1	0,52
In^{114m}...........	− 1	360	18,0	5	3,9 ± 0,2	0,98
Sn^{113}............	0	355	19,8	6	4,0 ± 0,2	1
Sb^{125}............	+ 1	357	19,8	3	3,0 ± 0,2	0,75

L'ensemble des valeurs obtenues est en bon accord avec la plupart des résultats publiés par d'autres auteurs [Sn (2), (4); Ag (2), (5); In (5), (6); Sb (2), (7)]. Les mêmes mesures ont été effectuées dans l'étain solide [(8), (9), (10)]; dans ce cas, la valence du soluté influe considérablement sur son coefficient de diffusion car, dans un mécanisme de diffusion lacunaire, la barrière de potentiel est très sensible à l'interaction électrostatique soluté-lacune. Par contre, dans le liquide, les mesures effectuées montrent que D n'est pas directement sensible à la valence du soluté. Cela semble indiquer que la diffusion ne se produit pas par un mécanisme de saut atomique à travers une barrière de potentiel, contrairement à certains modèles (11). Le modèle d'oscillateur itinérant proposé par Bernard et coll. (12) permet par contre de comprendre pourquoi les coefficients de diffusion de solutés dans l'étain liquide sont en général plus faibles que le coefficient d'autodiffusion. Dans ce modèle, un atome donné est considéré comme un oscillateur d'Einstein, tant que son énergie E est inférieure à une valeur critique ε; dès que $E > \varepsilon$, l'atome est supposé libre en translation sur une longueur δ. Les paramètres intervenant dans ce calcul peuvent être ajustés sur des propriétés thermodynamiques de l'alliage considéré (enthalpies et entropies d'excès) et les valeurs obtenues sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux.

Pour obtenir une information plus détaillée sur les mécanismes de diffusion dans les liquides métalliques, il est nécessaire d'effectuer (comme dans les solides), des mesures d'effet isotopique. La méthode de mesure que nous avons mise au point est d'une précision suffisante pour permettre une telle détermination. Dans ce cas, une diffusion simultanée des deux isotopes permet d'éliminer la plupart des incertitudes de mesure et une comparaison très précise des coefficients de diffusion des deux isotopes est possible.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) N. H. NACHTRIEB, *Adv. Phys.*, 16, 1967, p. 309.
(2) C. POTARD, A. TEILLIER et P. DUSSERRE, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 583.

(3) C. H. MA et R. A. SWALIN, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 388.
(4) K. G. DAVIS et P. FRYZUCK, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1662; *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 4848-4849.
(5) E. I. KHARKOV et coll., *Ukrainsk. Fiz. Zh.*, 15, 1970, p. 1733.
(6) J. C. WENGER et F. O. SHUCK, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 867.
(7) K. NIWA et coll., *Trans. A. I. M. E.*, 209, 1957, p. 96.
(8) F. H. HUANG et H. B. HUNTINGTON, *Phys. Rev. B*, 9, 1974, p. 1479-1488.
(9) B. F. DYSON, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 2375; *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 3408.
(10) W. K. WARBURTON, *Phys. Rev. B*, 6, 1972, p. 2161.
(11) Y. P. GUPTA, *Adv. Phys.*, 16, 1967, p. 333.
(12) C. BERNARD, P. HICTER, F. DURAND et E. BONNIER, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1971, p. 1694.

Laboratoire de Physique du Solide,
Université de Nancy-I,
C. O. 140,
54037 *Nancy Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude théorique des séparations chromatographiques réalisées sur des gels organiques.* Note (*) de Mme **Jacqueline Lecourtier**, MM. **Roland Audebert** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Un mécanisme de fractionnement, en chromatographie par perméation de gel, par dissolution sélective des macromolécules au sein d'un gel gonflé, est discuté. Le coefficient de partition d'un soluté, en équilibre thermodynamique entre la phase mobile et la phase stationnaire, est calculé en fonction des caractéristiques structurales du gel et des interactions entre les molécules en présence.

INTRODUCTION. — Plusieurs théories ont été avancées pour justifier les fractionnements observés en chromatographie par perméation de gel (1). A côté des mécanismes correspondant à une vue dynamique du processus chromatographique (écoulement hydrodynamique, effets diffusionnels) et qui semblent ne pas avoir la plus grande part dans les séparations obtenues, des mécanismes supposant l'existence d'un équilibre permanent des molécules de soluté entre la phase mobile et le gel ont été proposés. Ce fractionnement peut être lié à une adsorption à la surface du gel ou à un effet stérique qui se traduit par une diminution de la concentration du polymère au voisinage de la paroi du gel.

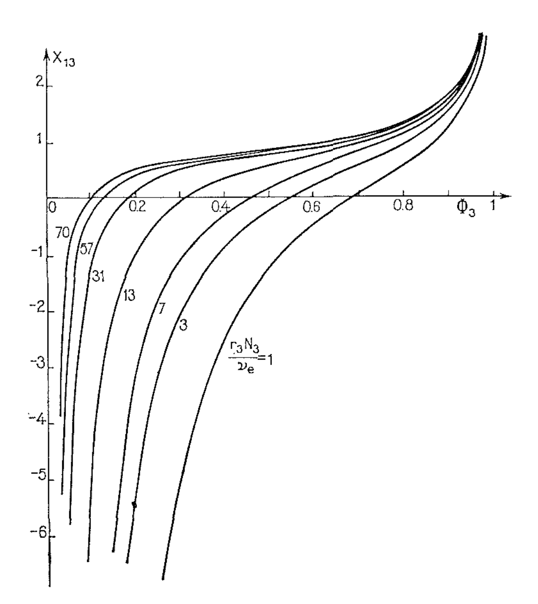


Fig. 1. — Gonflement du gel en fonction de χ_{13} pour différentes valeurs du rapport r_3N_3/v_e.

Nous montrons, dans la présente Note, qu'une « dissolution » sélective du soluté au sein du gel gonflé permet également de justifier les phénomènes de fractionnement.

A l'équilibre :

$$\text{soluté dans la phase mobile} \rightleftarrows \text{soluté dans le gel}$$

correspond une enthalpie libre ΔG liée à la constante K de partage du soluté entre les deux phases, par la relation

$$\Delta G = kT \operatorname{Log} K.$$

ΔG est calculé ci-dessous en fonction des caractéristiques structurales du système solvant/soluté/gel et des interactions qui se développent entre les différentes molécules.

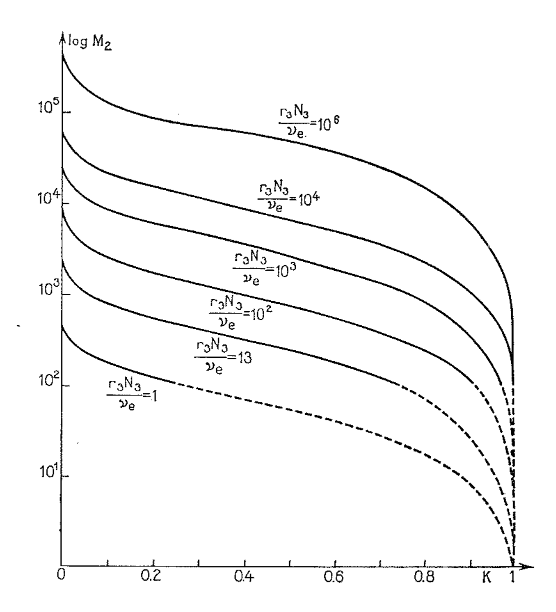


Fig. 2. — Log M_2 en fonction du coefficient de partition K pour différentes valeurs du rapport r_3N_3/ν_e (les courbes sont tracées pour les valeurs suivantes des paramètres : $M_2 = 10^2 r_2$ et $\chi_{13} = \chi_{12} = \chi_{32} = 0$).

Principe de calcul des caractéristiques de rétention. — Le volume de rétention V d'un soluté injecté sur une colonne de gel peut s'écrire sous la forme : $V = V_0 + KV_s$.

- V_0 est le volume d'élution d'une molécule qui ne pénètre pas dans le gel;
- V_s est le volume de phase stationnaire efficace dans le mécanisme envisagé;
- K est le coefficient de partage du soluté entre la phase mobile et le gel.

$$K = \frac{\text{concentration du soluté dans le gel}}{\text{concentration du soluté dans la phase mobile}}.$$

Dans le cadre de la théorie des gels de Flory [2], le coefficient K peut être exprimé à partir des grandeurs thermodynamiques caractérisant les molécules en présence. Il suffit, pour cela, d'écrire l'égalité des activités du soluté dans la phase gel et dans la phase mobile :

$$a_2 = a'_2$$

(nous attribuons les indices 1, 2 et 3 respectivement aux espèces solvant, soluté et gel de la phase stationnaire, et les indices 1' et 2' à ces mêmes espèces dans la phase mobile).

L'activité du soluté dans la phase stationnaire est reliée à la variation totale d'enthalpie libre de la phase stationnaire ΔG, lorsque le soluté pénètre dans le gel, par la relation :

$$\operatorname{Log} a_2 = \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_2},$$

ΔG peut être calculé à partir de la théorie des gels de Flory :

$$\Delta G = kT\Big[N_1 \operatorname{Log} \varphi_1 + N_2 \operatorname{Log} \varphi_2 + \chi_{13} N_1 \varphi_3 + \chi_{12} N_1 \varphi_2 + \chi_{32} r_3 N_3 \varphi_2 + \frac{\nu_e}{2}(3\alpha^2 - 3 - \operatorname{Log} \alpha^3)\Big].$$

– N_i est le nombre de molécules de l'espèce i présentes dans le gel;

– φ_i est la fraction en volume de l'espèce i ($\sum \varphi_i = 1$);

– χ_{ij} est le paramètre d'interaction entre les espèces i et j;

– ν_e est le nombre total de chaînons constituant le gel, compris entre deux nœuds du réseau;

– α exprime la déformation du gel sous l'effet du solvant ($\alpha^3 = 1/\varphi_3$);

– r_i caractérise la taille de la molécule de l'espèce i (r_i segments de même volume par molécule).

De même, l'activité du soluté dans la phase mobile peut être calculée à partir de Δ_M, enthalpie libre de dissolution du soluté dans la phase mobile :

$$\operatorname{Log} a'_2 = \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G'_M}{\partial N_2},$$

avec $\Delta G'_M = kT(N'_1 \operatorname{Log} \varphi'_1 + N'_2 \operatorname{Log} \varphi'_2 + \chi_{12} N'_1 \varphi'_2)$.

L'égalité $\operatorname{Log} a_2 = \operatorname{Log} a'_2$ permet de calculer le rapport φ_2/φ'_2, c'est-à-dire K. Dans les conditions chromatographiques usuelles, φ_2 et φ'_2 étant voisins de zéro, on obtient pour K l'expression

(1) $$\operatorname{Log} K = -\frac{r_2}{r_1}\varphi_3 - \left(\varphi_3^{1/3} - \frac{\varphi_3}{2}\right)\frac{r_2}{r_3 N_3}\nu_e + \chi_{12}\frac{r_1}{r_2}\varphi_3 + \chi_{13}\frac{r_2}{r_1}(1-\varphi_3)\varphi_3 - \chi_{32} r_2 \varphi_3.$$

Calcul du gonflement du gel. — φ_3 peut être facilement évalué en exprimant que l'activité du solvant dans la phase mobile et dans la phase stationnaire est la même. On aboutit ainsi à l'équation

(2) $$\operatorname{Log}(1-\varphi_3) + \varphi_3 + \chi_{13}\varphi_3^2 = \left(\varphi_3^{1/3} - \frac{\varphi_3}{2}\right)\frac{\nu_e}{r_3 N_3}.$$

Nous avons tracé sur la figure 1, le réseau des courbes donnant φ_3 en fonction du paramètre d'interaction solvant-gel χ_{13}, pour différentes valeurs de $r_3 N_3/\nu_e$, paramètre caractérisant la structure du gel.

Connaissant le taux de réticulation du gel, les valeurs des paramètres d'interaction χ_{ij} et le paramètre caractérisant la taille du soluté r_2/r_1, il est donc possible de calculer K à partir des relations (1) et (2).

DISCUSSION. — Les calculs précédents s'appuient sur la théorie du réseau quasi-cristallin représentatif des solutions macromoléculaires, développée par Flory et Huggins ([3]). Gels, solutés et solvants sont donc supposés peu polaires.

Par ailleurs, l'hypothèse de la dilution infinie du soluté impose que la masse de soluté injectée soit suffisamment faible pour qu'elle soit sans influence sur les caractéristiques du système considéré.

De façon à ne pas alourdir le calcul, nous avons supposé le gel parfait, c'est-à-dire qu'il n'a pas été tenu compte des segments macromoléculaires liés à un seul nœud du réseau.

L'expression précédemment obtenue pour K, en tenant compte de ces hypothèses, permet d'interpréter l'influence de la structure du gel sur l'efficacité du système chromatographique. En l'absence de tout effet enthalpique ($\chi_{ij} = 0$), K varie de 0 à 1 quand la masse moléculaire du soluté M_2 décroît de ∞ à 0. La figure 2 montre que le système est d'autant plus efficace dans le domaine des masses moléculaires élevées que le gel est plus réticulé. Les courbes représentées sont tout à fait comparables aux courbes d'étalonnage masse moléculaire/volume d'élution, observées expérimentalement avec les gels classiquement utilisés en G.P.C.

Il est également possible d'étudier le rôle des interactions entre les différentes espèces en présence, en faisant varier les paramètres χ_{ij} ([4]). En particulier, ceci permet d'expliquer que des solutés présentant une très faible affinité pour le solvant ou une grande affinité pour la phase stationnaire, soient élués par rang de masses moléculaires croissantes.

(*) Séance du 17 novembre 1975.

([1]) K. H. ALTGELT, *Advances in Chromatography*, 7, p. 3, J. GIDDINGS et R. KELLER Ed., M. Dekker, 1968.. W. W. YAU, C. P. MALONE et H. L. SUCHAN, *Separation Science*, 1970, p. 259., E. F. CASASSA, *J. Phys, Chem.*, 75, 1971, p. 3929.

([2]) P. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.

([3]) P. FLORY, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 51. M. HUGGINS, *Ann., New York Acad. Sci.*, 43, 1942, p. 1.

([4]) J. LECOURTIER, R. AUDEBERT et C. QUIVORON, *J. Chromatog.* (sous presse).

Laboratoire de Physico-Chimie macromoléculaire
de l'Université Pierre-et-Marie Curie,
associé au C.N.R.S. n° 24,
École supérieure de Physique et de Chimie de Paris,
10, *rue Vauquelin,* 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action du n-butyl lithium sur les divers types de bromures d'alkyle. Étude de l'influence de la microstructure sur la réaction de greffage par désactivation carbanionique.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Daniel Derouet** et **Jean-Claude Brosse**, transmise par M. Georges Champetier.

Le greffage par désactivation carbanionique de polymères « vivants » sur des sites halogénés portés par une autre chaîne macromoléculaire, s'accompagne généralement de réactions secondaires qui conduisent à des copolymères greffés ayant des taux en greffons inférieurs aux taux théoriquement escomptés. Afin de déterminer les diverses réactions qui peuvent se produire dans le cas de l'attaque d'un site carbanionique sur une molécule porteuse d'un atome de brome, il a paru nécessaire de travailler sur des molécules organiques simples, par exemple, en comparant l'action du *n*-butyl lithium sur deux types de bromures d'alkyle : un bromure d'alkyle primaire (le bromo-1 éthyl-3 pentane) et un bromure d'alkyle secondaire (le bromo-4 méthyl-5 octane).

L'obtention de polybromures aliphatiques de microstructure bien définie, par hydrobromation sélective de polyalcadiènes à l'aide des réactions couplées d'hydroboration et de bromation ([1]) autorise à envisager la préparation de copolymères greffés par

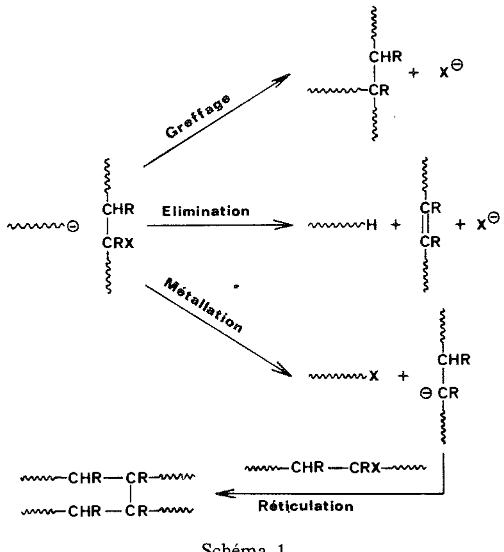


Schéma 1

désactivation carbanionique de polymères « vivants » sur les sites bromés des polymères ainsi modifiés. Ceci consiste à faire réagir les sites anioniques terminaux des homopolymères « vivants » sur les bromes de polybromures aliphatiques. Dans le cadre de cette étude, il a paru nécessaire d'étudier préalablement l'influence de la nature du brome (primaire ou secondaire) sur la réaction de greffage. A cette fin, nous avons réalisé cette étude à l'aide de petites molécules organiques simples, modèles des polymères hydrobromés cités précédemment ([2]), en comparant l'action d'un anion stable, le *n*-butyl lithium, sur deux types de bromures aliphatiques : un bromure d'alkyle primaire (le bromo-1 éthyl-3

pentane) et un bromure d'alkyle secondaire (le bromo-4 méthyl-5 octane). Le but recherché au cours de cette étude était d'une part, de déterminer la nature du brome la plus favorable à la réaction de greffage et, d'autre part, de caractériser et de préciser l'importance des réactions parasites qui se produisent simultanément à la réaction principale.

L'action des polymères ω carbanioniques sur les polyhalogénures aliphatiques ne se traduit pas uniquement par la substitution de l'atome d'halogène par le polymère ω carbanionique, c'est-à-dire par greffage sur le polyhalogénure. Des travaux antérieurs [(3), (4)] ont montré que, parallèlement à la réaction de substitution, il se produit des réactions secondaires qui diminuent le taux théorique de greffage. Parmi les réactions possibles, on peut citer l'élimination d'halogénure d'hydrogène et la métallation de la chaîne polyhalogénée par substitution d'un atome d'halogène par le contre-ion d'un homopolymère « vivant », ce qui peut favoriser la réticulation du copolymère (schéma 1).

Afin de nous placer dans les meilleures conditions de greffage, nous avons tenu compte des renseignements acquis lors des études précédentes [(3), (4)]. L'importance du taux de greffage dépendant à la fois de la basicité du carbanion et de la nature du contre-ion, nous avons été conduits à opérer de la façon suivante : le greffage est réalisé par addition lente d'un excès de *n*-butyl lithium en solution dans l'hexane, sur le modèle hydrobromé en solution dans le tétrahydrofuranne, préalablement refroidi à $-50°C$. Le greffage est réalisé sous atmosphère d'argon et le mélange est agité de manière efficace. Les produits obtenus après lavage à l'eau et séchage sur $CaCl_2$, sont fractionnés par distillation et analysés par spectroscopie RMN et infrarouge. Les proportions de chaque composé formé ont été évaluées en considérant à la fois leurs spectres de RMN et les chromatogrammes obtenus en chromatographie en phase vapeur.

Nous avons rassemblé dans le tableau les bilans relatifs à l'action du *n*-butyl lithium sur chacun des deux types de bromures d'alkyle utilisés.

TABLEAU

Bromure d'alkyle..........	% greffage (*)	% élimination	% métallation	% couplage (**)
Bromo-1 éthyl-3 pentane...........	75	0	25	23
Bromo-4 méthyl-5 octane..........	63,5	30	6,5	1,5

(*) Calculé en tenant compte à la fois du produit résultant du greffage du *n*-Bu Li sur le modèle bromé et d'un autre produit de greffage, de structure éther, qui diffère du précédent par la présence d'un atome d'oxygène intercalé entre le substituant *n*-butyle et le groupe alkyle du bromure d'alkyle de départ.

(**) Nous avons appelé couplage, la réaction qui conduit à la réunion de deux mêmes groupements alkyle par greffage carbanionique sur le bromure d'alkyle de départ, de l'organolithien formé après métallation de ce même composé. Les taux de couplage ont été déterminés à partir des taux de métallation.

Les résultats rassemblés dans le tableau indiquent que la réaction de greffage du *n*-butyl lithium par désactivation carbanionique sur un bromure d'alkyle conduit à des composés assez différents lorsque l'on passe d'un bromure d'alkyle primaire à un bromure d'alkyle secondaire : en effet, si nous considérons en premier lieu les taux de réactions d'élimination d'acide bromhydrique, nous constatons une très nette différence de comportement entre les deux types de bromures d'alkyle vis-à-vis de l'action du *n*-butyl lithium. Les réactions d'élimination d'acide bromhydrique n'ont été observées que dans le cas du bromure

d'alkyle secondaire, avec un taux relativement élevé. En revanche, il convient de noter que, si les réactions d'élimination de HBr ne se produisent pas lorsque le greffage est réalisé sur le bromure d'alkyle primaire, il n'en est pas de même des réactions parasites de métallation, c'est-à-dire des réactions d'échange métal/halogène, lesquelles sont pratiquement négligeables dans le cas du bromure d'alkyle secondaire.

En outre, la présence d'éthers parmi les produits de greffage, peut s'expliquer par la présence de butylate de lithium au sein de la solution de *n*-butyl lithium, lequel réagirait alors sur le bromure d'alkyle pour former l'éther correspondant (schéma 2).

$$-\overset{\overset{\displaystyle Br}{|}}{\underset{|}{C}}- \;+\; Li\,O\,nBu \longrightarrow -\overset{\overset{\displaystyle O\,nBu}{|}}{\underset{|}{C}}- \;+\; Li\,Br$$

Schéma 2

En conclusion, il convient de retenir deux éléments importants :

1° Quelle que soit la nature de l'atome de brome, la réaction de greffage est toujours accompagnée de réactions secondaires nocives vis-à-vis du greffage proprement dit.

2° La nature des réactions parasites dépend de la structure du bromure d'alkyle de départ : ce sont principalement des réactions d'élimination de HBr dans le cas des bromures d'alkyle secondaires et, uniquement des réactions de métallation, suivies de couplages, dans le cas des bromures d'alkyle primaires.

Ainsi, l'utilisation de polyalcadiènes hydrobromés riches en bromes primaires paraît contre-indiquée pour la préparation de copolymères greffés par désactivation carbanionique de polymères « vivants » et ceci bien qu'il soit possible d'atténuer l'importance des réactions de couplage en opérant, par exemple, en milieu très dilué.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) C. Pinazzi, D. Derouet et J.-C. Brosse, *J. Polym. Sc.* (à paraître).
(2) C. Pinazzi, D. Derouet et J.-C. Brosse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 201.
(3) P. Rempp, J. Parrod, G. Laurent et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 903.
(4) B. W. Brooks, *Polymer Letters*, 5, 1967, p. 641.

Laboratoire de Chimie
et Physicochimie organique macromoléculaire,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72000 *Le Mans.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur quelques aspects de la dégradation photochimique des films de caoutchouc chloré. Effet d'autoprotection et influence du rayonnement utilisé.* Note (*) de MM. **Claude Moré** et **Henri Valot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'effet protecteur des produits de photo-oxydation formés à la surface d'un film de caoutchouc chloré lors de son exposition à la lumière ultraviolette solaire ($\lambda > 290\text{-}300$ nm) en présence d'air a été mis en évidence. Explication du processus.

Lorsque le film de caoutchouc chloré est exposé à des radiations ultraviolettes de plus faibles longueurs d'onde ($\lambda > 235$ nm) toujours en présence d'air l'évolution de M_n est très différente. On observe une décroissance rapide suivie d'une augmentation jusqu'à une valeur voisine de celle de la masse initiale.

Lors d'une Note précédente [1], nous avons décrit certains aspects de la dégradation photochimique du caoutchouc chloré par la lumière solaire perceptible au niveau du sol ($\lambda > 290\text{-}300$ nm) en présence d'oxygène atmosphérique.

Nous avions alors observé que la masse moléculaire moyenne en nombre décroît rapidement au début de l'exposition, se stabilise à une valeur voisine de la moitié de la masse moléculaire initiale puis diminue de nouveau après un certain temps. Nous avions attribué ce phénomène à un « effet de filtre » des produits de photo-oxydation formés à la surface du film.

Pour compléter ce travail, nous avons cherché :

— d'une part, à mettre en évidence cet « effet de filtre »;

— d'autre part, à savoir si le niveau énergétique de la lumière incidente a une influence sur l'évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre au cours de l'exposition.

1. ÉTUDE DE L'« EFFET DE FILTRE ». — Les produits de photo-oxydation sont facilement séparables de la fraction macromoléculaire par dissolution du film dans un solvant tel que le benzène ou le tétrachlorure de carbone, puis reprécipitation dans le méthanol où ils sont solubles, tandis que le polymère précipite et peut être récupéré.

A partir d'un échantillon de caoutchouc chloré, d'origine industrielle, soigneusement purifié [*voir* [1]], de masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 200 000, ont été réalisés :

1° Une série de films de 150 µm d'épaisseur pour suivre l'évolution normale de la masse moléculaire $\overline{M}_n$ en fonction du temps d'exposition.

2° Un film de 150 µm d'épaisseur et de dimensions suffisantes pour mettre en évidence l'« effet de filtre » des produits de photo-oxydation. Ce film est traité de la manière suivante. Après une exposition de durée déterminée, un prélèvement est effectué en vue de déterminer la masse $\overline{M}_n$. Le reste du film est débarassé des produits de photo-oxydation par dissolution dans le benzène et précipitation dans le méthanol. A partir du polymère ainsi recouvré, un nouveau film de 150 µm d'épaisseur est réalisé, puis de nouveau exposé un certain temps. Et ainsi de suite.

On observe alors (*fig.* 1) que dans les conditions opératoires de l'étude :

1° Du début de l'exposition jusqu'au 10e jour l'évolution de $\overline{M}_n$ est identique, que le polymère soit débarassé ou non des produits de photo-oxydation. La décroissance de $\overline{M}_n$ est très rapide, passant de 200 000 à 125 000 environ.

2° Après cette période, la masse $\overline{M}_n$ pour le film débarrassé des produits de photo-oxydation, continue à décroître, plus lentement, jusqu'à une valeur de 90 000 après 40 jours d'exposition (courbe 1), alors que la masse $\overline{M}_n$ du polymère non débarrassé des produits de photo-oxydation se stabilise à une valeur de l'ordre de 120 000 (courbe 2).

L'« effet de filtre » des produits de photo-oxydation est donc bien caractérisé.

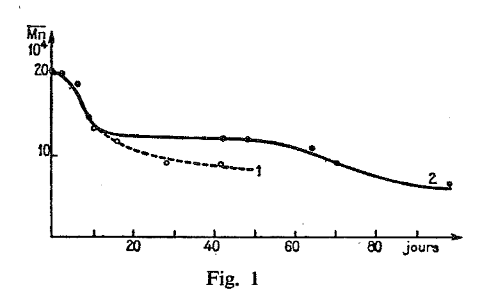


Fig. 1

A la lumière de ces résultats, il semble que l'on puisse envisager les processus de photo-dégradation et de photoprotection suivants :

Le film de caoutchouc chloré est très transparent à la lumière ultraviolette. Celle-ci peut donc, au début de l'exposition, agir dans toute la masse du film. L'ensemble du polymère est alors le siège de réactions de photodégradation (l'énergie de liaison C—Cl est de l'ordre de 81 kcal/mole, ce qui correspond à une longueur d'onde de 352 nm environ) ainsi que de réactions de photo-oxydation dues à l'oxygène inclus. Il en résulte une diminution importante de la masse moléculaire moyenne en nombre.

Simultanément, tant en surface où l'oxygène est abondant que dans les couches qui lui sont proches où il se trouve en quantités relativement importantes par suite de la perméabilité du polymère à cet élément, se forment progressivement des produits de photo-oxydation à coefficient d'absorption élevé, inclus pour une grande part dans un milieu macromoléculaire dégradé de faible masse moléculaire (échappant à nos mesures). La dégradation du polymère sous-jacent est de ce fait ralentie puis arrêtée. Pour qu'elle puisse se poursuivre il est nécessaire que cette couche filtrante soit elle-même décomposée. Son épaisseur relativement importante expliquerait le palier observé dans la décroissance de la masse $\overline{M}_n$.

La diminution plus lente de cette masse, qui intervient ensuite, résulterait alors d'un équilibre entre la formation en surface de produits absorbant le rayonnement actif et leur photodégradation.

2. Influence du niveau énergétique de la lumière sur l'évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre. — L'étude a été réalisée sur deux échantillons de caoutchouc chloré de $\overline{M}_n$ différentes, purifiés comme décrit précédemment [1].

— polymère A : $\overline{M}_n \simeq 125\,000$,

— polymère B : $\overline{M}n \simeq 200\,000$

en les exposant, en présence d'oxygène atmosphérique :

— à la lumière filtrée ($\lambda > 290\text{-}300$ nm) de la lampe à vapeur de mercure moyenne pression [*voir* (1)] d'une part;

— à la lumière totale de cette lampe ($\lambda > 235$ nm) d'autre part.

Les figures 2 et 3 montrent que l'évolution de $\overline{M}_n$ est très différente selon que la lumière de la lampe est filtrée (*fig.* 2) ou non (*fig.* 3).

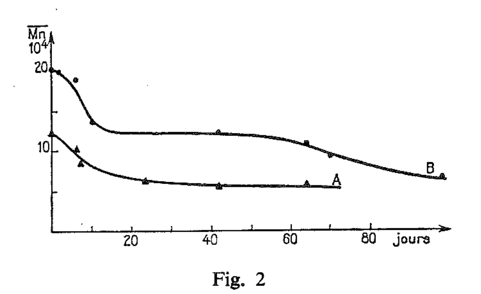


Fig. 2

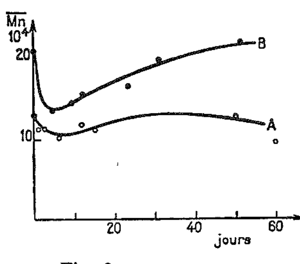


Fig. 3

Dans le cas du polymère **B**, la décroissance se poursuit pendant 4 jours en lumière totale (*fig.* 3) au lieu de 15 en lumière filtrée (*fig.* 2), mais est moins importante puisque la diminution de la masse $\overline{M}_n$ n'atteint que 25-30 % au lieu de 50 % de la masse $\overline{M}_n$ initiale. En lumière totale on observe ensuite une augmentation de la masse moléculaire qui atteint la valeur initiale (temps 0) en 40 jours environ.

Le polymère A est le siège d'un phénomène analogue. La valeur initiale de la masse $\overline{M}_n$ est cependant atteinte plus rapidement, 30 jours environ, mais on observe ensuite, après une cinquantaine de jours une décroissance.

Il est vraisemblable que le comportement du polymère **B** soit analogue après que la masse $\overline{M}_n$ ait atteint son maximum, les essais n'ayant pas été poussés assez loin dans le temps pour le mettre en évidence.

Deux mécanismes, indépendants ou concurrentiels, semblent pouvoir être envisagés pour expliquer cette augmentation imprévue de la masse moléculaire :

— soit une repolymérisation à partir des doubles liaisons issues des réactions de déshydrochloruration induites par le rayonnement ultraviolet;

— soit des réactions de polycondensation analogues à celles qui se produisent dans le phénomène de séchage des huiles siccatives [(2), (3), (4)].

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) H. Valot et C. Moré, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1152.

(2) R. Poisson, *Thèse*, Paris, 20 janvier 1970; *Double liaison*, 20, n° 215-216, 1973, p. 273; n° 217, 1973 p. 319; n° 218, 1973, p. 421.

(3) H. Le Blanc, *Thèse*, Paris, 21 septembre 1971; *Double liaison*, 19, n° 205, 1972, p. 417; n° 206, 1972, p. 463; n° 207, 1972, p. 527.

(4) J. Petit, *Double liaison-chimie des peintures*, 21, n° 221, 1974, p. 7.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée du C.N.R.S.,
2-8, *rue Henri-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Moment dipolaire, spectre de résonance magnétique nucléaire à haut champ et conformations en solution d'une phénothiazine*-2.10 *substituée, l'acépromazine.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe** et **Alain Blanc**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'acépromazine. On a aussi comparé le moment dipolaire expérimental au moment théorique qu'aurait cette molécule si, en solution, elle existait sous la forme d'un mélange de conformations privilégiées. Le résultat est ici encore en accord avec l'hypothèse voulant que différentes conformations supportent les différentes activités biologiques d'une même drogue.

Les phénothiazines-2.10 substituées constituent une série chimique dont l'homogénéité structurale contraste avec les multiples activités biologiques d'intensité variable qu'elle présente. Pour expliquer l'origine de cette polyvalence pharmacologique nous avons postulé ([1]) qu'en solution ces drogues existaient sous différentes conformations privilégiées supportant chacune l'une des activités observées. Nos travaux antérieurs [([2]) à ([4])] nous ont permis de préciser les structures supportant les activités sédative, antihistaminique et spasmolytique des drogues phénothiaziniques et apparentées. Il est bien connu, par ailleurs, que l'action sur le système nerveux sympathique est, elle aussi, stéréospécifique ([5]). Il était donc logique de penser que l'on puisse étendre notre modèle conformationnel aux activités sympatholytiques bien que la série étudiée ne soit pas, et de beaucoup, la meilleure pour le vérifier, rares étant, en effet, les phénothiazines-2.10 substituées possédant une importante activité de ce type. C'est néanmoins le cas de l'acétyl-2 (diméthyl-amino-3')-10 phénothiazine ou acépromazine (Laboratoires de Recherches Clin-Byla). Cette molécule répond à la formulation plane suivante

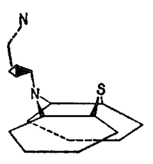
S
N
CH_3
C
O
CH_3
N
CH_3

L'étude pharmacologique de cette drogue [([6]) à ([14])] est résumée dans le tableau I où ses principales propriétés sont associées à un code simple permettant d'accéder aux valeurs numériques approchées des fractions molaires, x_i, correspondantes.

TABLEAU I

Activités biologiques	Code	x_i
Sédative	+ + + + +	0,48
Antihistaminique	+ (+)	0,15
Spasmolytique	+	0,10
Sympatholytique	+ + +	0,27

Avant d'exposer les résultats de notre analyse précisons encore que nous avons ajouté aux conformations-limites déjà décrites ([2]) une conformation superposable à la conformation *gg* des catécholamines et qui est le symétrique de la conformation H extra étalée obtenu après une rotation de la chaîne alkylamine d'environ 110° autour de la liaison N (10)—C (1'). Cette structure que nous appellerons H extra étalée-2 est schématisée sur la figure suivante.



1. Moments dipolaires. — Pour chacune des quatre conformations ainsi retenues, nous avons calculé le moment dipolaire théorique, μ_i, par addition vectorielle des incréments suivants :

$$\mu_{(C_6H_5)_2S} = 1{,}48\ \mathrm{D}, \qquad \mu_{CH_3(CH_2)_2N(CH_3)_2} = 0{,}92\ \mathrm{D},$$

$$\mu_{(C_6H_5)_2NH} = 1{,}08\ \mathrm{D}\ ([15]) \quad \text{et} \quad \mu_{C_6H_5-CO-CH_3} = 2{,}89\ \mathrm{D}\ ([16]).$$

Ces calculs ont été réalisés pour différentes valeurs de l'angle dièdre, α, que font entre eux les deux cycles aromatiques de la molécule. Leurs résultats sont dans le tableau II.

Tableau II

Moments dipolaires, μ_i, en debyes, calculés pour les quatre conformères-limites retenus, étudiés à différentes valeurs de l'angle au toit α

	Conformations			
	H extra			H intra
α	étalée	étalée-2	repliée	étalée
180°...........	2,64	1,23	–	–
160°...........	2,62	1,22	–	–
140°...........	2,63	1,33	3,05	2,47
130°...........	2,66	1,50	2,82	2,41
120°...........	–	–	2,77	–

Suivant alors notre hypothèse de travail, nous avons calculé, selon la relation

$$\mu_{th}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i^2 x_i,$$

le moment dipolaire théorique, μ_{th}, que devrait posséder la molécule présente dans le milieu sous plusieurs conformations caractérisées chacune par un moment dipolaire théorique μ_i et une fraction molaire x_i.

Nous avons enfin comparé ce moment dipolaire théorique au moment dipolaire expérimentalement mesuré à (37,00 ± 0,05)°C dans le benzène anhydre selon la méthode

décrite par Guggenheim [17] et Smith [18]. Nous avons, dans le tableau III, réuni les résultats de la mesure expérimentale du moment dipolaire, μ_{exp}, et le moment dipolaire théorique, μ_{th}, calculé pour le mélange hypothétique des conformations choisies toutes pliées selon un angle au toit de 140° hormis la conformation H extra repliée pour laquelle les contraintes stériques imposent une moindre valeur.

Tableau III

Domaine des fractions massiques....	a_ε	a_n	μ_{exp}	μ_{th}
(de 16 à 39). 10^{-3}.................	2,06	0,38	2,31 ± 0,05	2,36

2. Spectrographie de résonance magnétique nucléaire. — Pour réaliser cette étude nous avons utilisé l'acépromazine en solution à 20 p. cent dans $(CD_3)_2SO$ additionné de $(CH_3)_4Si$ comme référence interne. Les spectres ont été enregistrés à la température ambiante sur le spectrographe « Caméca 250 MHz » du Comité interuniversitaire de liaison et d'accès aux méthodes physiques pour l'Analyse chimique. Dans le tableau IV sont rassemblés les déplacements chimiques, δ, en parties par million, mesurés pour un balayage de 3 000 Hz, suivis de la multiplicité du signal correspondant aux protons de la chaîne alkylamine.

Tableau IV

Protons des groupements.....	CH_2 (1′)	CH_2 (2′)	CH_2 (3′)	$N(CH_3)_2$
δ..........................	3,94 t (*)	1,80 q	2,31 t	2,09 s

(*) Abréviations : s, singulet; t, triplet; q, quintuplet.

Ces résultats, voisins de ceux obtenus avec la chlorpromazine [4], sont donc, comme ceux de l'étude diélectrique précédente, en faveur de la prédominance des formes étalées. Il apparaît, néanmoins, ainsi que nous l'avons d'ailleurs déjà constaté [4], que les spectres de résonance magnétique nucléaire enregistrés à température ambiante s'ils sont compatibles avec une éventuelle multiplicité conformationnelle ne sont pas, pour autant, capables de la mettre en évidence.

En conclusion, il ressort de ce travail que le modèle conformationnel antérieurement décrit pour expliquer l'origine de la polyvalence pharmacologique des drogues phéno-thiaziniques peut s'enrichir d'une structure nouvelle paraissant supporter l'activité sympatholytique. On peut, cependant, remarquer que d'autres activités biologiques sont, elles aussi, stéréospécifiques et devraient donc logiquement s'inscrire dans le modèle préconisé. Cette objection a retenue notre attention et c'est pourquoi nous nous sommes proposé d'étudier, entre autres, l'activité antisérotonine, ce qui fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) J. Barbe, *Relations structure-activité*, Édifor, Paris, 1974, p. 188.
(2) J. Barbe, A. Blanc et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1071.
(3) J. Barbe, A. Blanc et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 211.
(4) J. Barbe et A.-M. Chauvet-Monges, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 935.

(5) J. Barbe, *Labo-Pharma*, 1971, p. 43.
(6) J. Schmitt, A. Hallot, P. Comoy, M. Suquet, R. Fallard et J. Boitard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1474.
(7) J. Mercier, J. Schmitt, M. Aurousseau, P. Etzensperger et D. Bonifay, *Arch. intern. Pharmacol.*, 113, 1957, p. 53.
(8) H. Takagi, *Takamine Kenkyusho Nempô*, 9, 1957, p. 100.
(9) W. Wirth, R. Gösswald et W. Vater, *Arch. exptl. Pathol. Pharmakol.*, 232, 1957, p. 316.
(10) J. Delay, P. Pichat et R. Ropert, *Presse méd.*, 65, 1957, p. 491.
(11) J. Mercier, J. Schmitt, J. Navarro, M.-R. Gavend et M. Gavend, *Arch. intern. Pharmacol.*, 113, 1958, p. 336.
(12) W. Wirth, R. Gösswald et W. Vater, *Arch. intern. Pharmacol.*, 123, 1959, p. 78.
(13) F. Sandberg, *Arzneimittel Forsch.*, 9, 1959, p. 203.
(14) R. A. Webster, *Brit. J. Pharmacol.*, 25, 1965, p. 566.
(15) J. Barbe, *Doctorat ès Sciences*, Marseille, 1974.
(16) C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw Hill, New York, 1955, p. 314.
(17) E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(18) J. W. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 394.

Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 04.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude préliminaire des mailles cristallines des acides méthylènedithiodiacétique et méthylènedithiodipropionique.* Note (*) de MM. **Joël Canonne**, **Jean-Claude Boivin**, **Guy Nowogrocki** et **Daniel Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude radiocristallographique des acides méthylènedithiodiacétique, $CH_2\,(SCH_2CO_2H)_2$ et méthylènedithiodipropionique, $CH_2\,(SCH_2CH_2CO_2H)_2$ montre qu'ils cristallisent dans le système monoclinique (GS : C *c* ou C 2/*c*, Z = 4). Les paramètres affinés des mailles cristallines valent respectivement :

a = 9,08 (1) Å; b = 9,79 (2) Å; c = 9,28 (2) Å; β = 94,29 (6)°;
a = 9,11 (2) Å; b = 4,89 (1) Å; c = 23,20 (5) Å; β = 101,6 (1)°.

Dans le cadre de la comparaison des complexes métalliques d'une série homologue d'acides polythiopolycarboxyliques [(1), (2)], nous avons entrepris l'étude structurale de l'acide méthylènedithiodiacétique $CH_2\,(SCH_2CO_2H)_2$, MDDA, et de l'acide méthylènedithiodipropionique $CH_2\,(SCH_2CH_2CO_2H)_2$, MDDP.

Ces acides sont préparés par réaction de thiocétalisation du méthanal par l'acide mercaptoacétique (MDDA) et de l'acide 3-mercaptoproprionique (MDDP) suivant la méthode de Ritter et Lover (3).

Acide méthylènedithiodiacétique. — Des monocristaux de l'acide MDDA ont été obtenus par évaporation lente, à température ambiante, d'une solution aqueuse saturée. Ils sont de forme parallélépipédique. Leur analyse pondérale confirme la composition :

Analyse : calculé %, C 30,60; H 4,11; O 32,61; S 32,68; trouvé %, C 30,46; H 4,15; O 32,45; S 32,83.

L'association des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle montre que la fusion congruente se situe à 128°C. La décomposition intervient dans l'état liquide à partir de 220°C.

L'étude des clichés obtenus par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg montre qu'il cristallise dans le système monoclinique.

La condition d'existence des réflexions de type $h\,k\,l$, $h+k = 2\,n$ traduit la présence d'un réseau de Bravais à base centrée. L'absence des réflexions $h\,0\,l$ lorsque $l = 2\,n+1$, caractérise un plan de symétrie avec glissement suivant l'axe c.

Les groupes spatiaux possibles sont donc C c ou C 2/c.

La densité mesurée par la méthode pycnométrique, d_m = 1,57 à 25°C, est en bon accord avec la valeur théorique calculée dans l'hypothèse de quatre éléments formulaires par maille, d_{th} = 1,58. Les angles de Bragg des réflexions du diagramme de poudre obtenu à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff avec la radiation K_α du cuivre sont mesurés sur un cliché étalonné par du chlorure de potassium. Les paramètres approchés, déduits de l'examen des clichés de cristal tournant et de Weissenberg, sont affinés par moindres carrés.

Au bout de trois cycles, les corrections deviennent inférieures aux écarts types correspondant. Les valeurs obtenues sont :

$$a = 9{,}08(1)\,\text{Å}; \quad b = 9{,}79(2)\,\text{Å}; \quad c = 9{,}28(2)\,\text{Å};$$
$$\beta = 94{,}29(6)^\circ; \quad V = 822{,}62\,\text{Å}^3.$$

L'indexation du spectre de poudre est répertoriée dans le tableau I.

TABLEAU I

$2\,\theta_{obs}$	I	d	$h\,k\,l$	$2\,\theta_{obs}$	I	d	$h\,k$
13,21.....	f	6,64	1 1 0	30,77.....	Mf	2,892	1 3 1
15,83.....	Tf	5,54	$\bar{1}$ 1 1	32,14.....	MF	2,773	$\bar{2}$ 2 2
16,73.....	Tf	5,26	1 1 1	33,09.....	Mf	2,699	3 1 1
18,02.....	TF	4,90	0 2 0	33,93.....	TF	2,632	2 2 2
19,05.....	Mf	4,63	0 0 2	34,45.....	f	2,589	$\bar{1}$ 3 2
20,42.....	F	4,33	0 2 1	35,32.....	Tf	{ 2,530	$\bar{3}$ 1 2
22,74.....	F	3,90	$\bar{1}$ 1 2			{ 2,529	1 3 2
23,90.....	MF	3,70	1 1 2	38,51.....	Mf	2,326	$\bar{2}$ 2 3
26,34.....	TF	{ 3,36	$\bar{2}$ 0 2	38,71.....	Mf	2,314	0 0 4
		{ 3,36	0 2 2	39,69.....	Mf	2,263	4 0 0
27,89.....	MF	3,18	$\bar{2}$ 2 1	40,75.....	f	{ 2,205	$\bar{1}$ 3 3
28,47.....	F	3,12	2 0 2			{ 2,202	2 2 3
28,97.....	MF	{ 3,075	2 2 1	41,21.....	Mf	2,188	$\bar{3}$ 1 3
		{ 3,070	1 3 0				

ACIDE MÉTHYLÈNEDITHIODIPROPIONIQUE. — Une étude radiocristallographique analogue à la précédente a été réalisée sur cet acide. Toutefois l'obtention de monocristaux de qualité suffisante s'avère beaucoup plus délicate. L'évaporation lente de solutions aqueuses ou mixtes (alcool-eau) saturées conduit à des échantillons inexploitables. Seule la cristallisation à partir d'une solution aqueuse initialement très diluée et évaporée sur plusieurs mois nous a permis d'obtenir quelques monocristaux de forme parallélépipédique d'une dimension moyenne de 300 μ. Leur fusion congruente intervient à 141°C. La décomposition commence vers 220°C.

Analyse : calculé %, C 37,48; H 5,39; O 28,53; S 28,59; trouvé %, C 37,38; H 5,38; O 28,33; S 28,83.

Le réseau est de symétrie monoclinique.

Le groupe spatial déterminé à partir des clichés de Weissenberg est C *c* ou C 2/*c* avec quatre éléments formulaires par maille. Les densités théorique $d_{th} = 1{,}47$, et calculée $d_{calc} = 1{,}46$, sont en bon accord.

Les paramètres affinés valent :

$$a = 9{,}11(2)\,\text{Å}; \quad b = 4{,}89(1)\,\text{Å}; \quad c = 23{,}20(5)\,\text{Å};$$
$$\beta = 101{,}6(1)^\circ; \quad V = 1012{,}3\,\text{Å}^3.$$

L'indexation correspondante du diagramme de poudre est répertoriée dans le tableau II.

TABLEAU II

$2\theta_{obs}$	I	d	$h\ k\ l$
15,59.....	Tf	5,68	0 0 4
19,85.....	TF	4,47	2 0 $\bar{2}$
		4,46	2 0 0
20,72.....	TF	4,29	1 1 $\bar{1}$
		4,29	1 1 0
21,45.....	TF	4,14	1 1 1
22,70.....	f	3,91	2 0 $\bar{4}$
		3,90	1 1 $\bar{3}$
22,89.....	Tf	3,89	2 0 2
		3,89	1 1 2
27,23.....	F	3,28	1 1 $\bar{5}$
		3,27	1 1 4
27,85.....	F	3,21	2 0 4
29,96.....	F	2,985	1 1 $\bar{6}$
		2,979	1 1 5
31,52.....	f	2,840	0 0 8
32,92.....	MF	2,718	1 1 $\bar{7}$
		2,712	1 1 6

$2\theta_{obs}$	I	d	$h\ k\ l$
33,98.....	MF	2,638	2 0 6
34,78.....	f	2,576	3 1 $\bar{2}$
		2,575	3 1 $\bar{1}$
35,25.....	Mf	2,545	3 1 $\bar{3}$
36,16.....	f	2,484	3 1 $\bar{4}$
36,76.....	f	2,445	0 2 0
37,54.....	f	2,405	2 0 7
		2,401	3 1 $\bar{5}$
		2,394	3 1 2
39,09.....	f	2,301	3 1 $\bar{6}$
39,57.....	Tf	2,277	4 0 $\bar{2}$
40,35.....	Tf	2,235	4 0 $\bar{4}$
		2,231	4 0 0
41,09.....	F	2,192	3 1 $\bar{7}$
42,12.....	f	2,145	2 2 $\bar{2}$
		2,144	2 2 0
43,70.....	MF	2,073	2 2 $\bar{4}$
		2,072	3 1 5
		2,071	2 2 2

La comparaison des mailles respectives des deux membres de cette série homologue laisse envisager de profondes modifications structurales lorsque l'on passe de l'un à l'autre. La valeur importante du paramètre c de l'acide MDDP permet de prévoir une disposition linéaire de la molécule suivant O z. L'exploitation des mesures d'intensité des réflexions sur diffractomètre automatique, actuellement en cours, devrait permettre d'expliciter les deux types de structures.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) J. CANONNE, J. NICOLE et G. TRIDOT, *Chim. anal.*, 51, (7), 1969, p. 317.
(2) J. CANONNE, J. NICOLE et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 191.
(3) J. RITTER et J. LOVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5576.

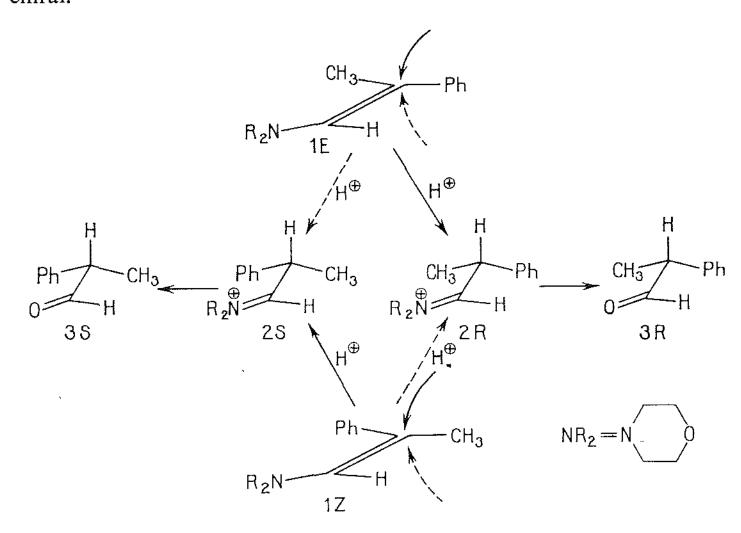
Laboratoire de Cristallochimie,
et Laboratoire de Physico-Chimie des Solutions,
École nationale supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Protonation énantiosélective d'énamines dépourvues de centre chiral.* Note (*) de Mme **Lucette Duhamel**, présentée par M. Henri Normant.

On obtient de l'aldéhyde hydratropique enrichi en l'un ou l'autre de ses énantiomères, lorsqu'on hydrolyse ses énamines E ou Z, dépourvues de centre chiral, par des solutions d'acides carboxyliques optiquement actifs.

Il est généralement admis que l'hydrolyse d'une énamine en milieu acide fournit initialement un ion énammonium qui s'isomérise en ion iminium plus stable.

L'hydrolyse d'une énamine telle que **1 E** ou **1 Z**, obtenue à partir d'un aldéhyde possédant un centre d'asymétrie en α, conduit à un aldéhyde racémique (**3 S**/**3 R** = 1/1), la formation des cations iminium intermédiaires **2 S** et **2 R** n'étant pas énantiosélective en l'absence d'élément chiral.



On obtiendrait un aldéhyde optiquement pur, si la protonation de l'énamine **1 E** (ou **1 Z**) était énantiospécifique, et si l'hydrolyse du cation iminium **2 R** (ou **2 S**) était plus rapide que l'isomérisation **2 R** ⇄ **2 S**.

Nous montrons que la fixation du proton sur une énamine ne possédant pas de centre chiral peut être énantiosélective, lorsque ce proton est véhiculé par un substrat chiral.

Nous avons étudié l'hydrolyse des énamines **1 E** et **1 Z** [([1]) à ([5])] par des solutions aqueuses d'acides tartrique L (+), D (−), et mandélique L (+). L'action d'une solution concentrée d'acide tartrique L (+) (acide/H_2O = 1/5,8 en moles) conduit de façon prépondérante à l'aldéhyde **3 S** à partir de **1 Z** et l'aldéhyde **3 R** à partir de **1 E**. C'est l'inverse avec l'acide tartrique D (−) (*cf.* tableau) ([6])

$$\mathbf{3\,R}\quad [\alpha]_D^{24} = -24^\circ \xleftarrow{\text{Ac. tartrique D}(-)} \mathbf{1\,Z} \xrightarrow{\text{Ac. tartrique L}(+)} \mathbf{3\,S}\quad [\alpha]_D^{24} = +25^\circ$$

$$\mathbf{3\,S}\quad [\alpha]_D^{24} = +4{,}8^\circ \xleftarrow{\text{Ac. tartrique D}(-)} \mathbf{1\,E} \xrightarrow{\text{Ac. tartrique L}(+)} \mathbf{3\,R}\quad [\alpha]_D^{25} = -4{,}6^\circ$$

L'utilisation de solutions hydroalcooliques, ou l'addition de glucose D (+) ne changent pas le sens de l'induction asymétrique (*cf.* tableau).

$$\underset{\mathbf{1}}{Ph-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-N\langle\text{morpholino}\rangle O} \longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{Ph-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-CHO}$$

Énamine initiale 1 Z/1 E	Conditions d'hydrolyse ([8]) Acide	Solvant	Température (°C)	3 isolé $[\alpha]_D$ ([9]) (°)	ρ (%)	Configuration	3 calculé à partir de 1 Z $[\alpha]_D$ ([9]) (°)	ρ (%)
88/12...	tartrique L (+)	H_2O	−20	+22	9	S	+25	10,5
87/13...	tartrique D (−)	H_2O	−20	−20	8,5	R	−24	10
86/14...	tartrique L (+)	$EtOH/H_2O$ ([8a])	−55	+23	9,5	S	+28	12
88/12...	tartrique L (+)	$(HOCH_2)_2/H_2O$ ([8a])	−55	+22	9	S	+25,5	11
88/12...	tartrique L (+) + glucose D (+)	H_2O ([8b])	−20	+19	8	S	+22	9,5
88/12...	tartrique D (—) + glucose D (+)	H_2O ([8b])	−20	−22,5	9,5	R	–	–
95/5....	mandélique L (+)	$EtOH/H_2O$ ([8c])	−20	−33	14	R	−35,5	15
0/100...	tartrique L (+)	H_2O	−20	− 4,6	2	R	–	–
	tartrique D (−)	H_2O	−20	+ 4,8	2	S	–	–
	tartrique L (+)	$EtOH/H_2O$ ([8a])	−55	− 9,5	4	R	–	–
	tartrique L (+)	$(HOCH_2)_2/H_2O$ ([8a])	−55	− 5,3	2	R	–	–
	tartrique L (+)	$(HOCH_2)_2/H_2O$ ([8a])	−55	− 5,3	2	R	–	–
	tartrique L (+) + glucose D (+)	H_2O ([8b])	−20	− 4	2	R	–	–
	mandélique L (+)	$EtOH/H_2O$ ([8c])	—20	+ 7,2	3	S	–	–

Avec l'acide mandélique L (+) en solution hydroalcoolique, nous avons réussi à isoler l'aldéhyde hydratropique avec un rendement optique de 14 %.

$$\mathbf{1\,Z} \xrightarrow{\text{Acide mandélique L(+)}} \mathbf{3\,R} \quad ([\alpha]_D^{25} = -35{,}5^\circ),$$

$$\mathbf{1\,E} \xrightarrow{\text{Acide mandélique L(+)}} \mathbf{3\,S} \quad ([\alpha]_D^{25} = +7{,}2^\circ).$$

Les rendements optiques, quoique modestes, sont très supérieurs à ceux obtenus par résolution du dérivé de l'aldéhyde hydratropique avec l'acide hydrazino-4 benzoïque ([7]).

En résumé, en parcourant les étapes suivantes ([10]), nous avons réussi à enrichir un composé racémique en l'un ou l'autre de ses énantiomères, par un procédé différent de la résolution. Globalement, nous avons réalisé une déracémisation :

$$\underset{\mathbf{3}}{(\pm)Ph-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}-CHO} \rightarrow \underset{\mathbf{1}}{Ph-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-NR_2} \rightarrow \underset{\mathbf{3\,R}\text{ ou }\mathbf{3\,S}}{Ph-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-CHO}$$

On peut ainsi envisager théoriquement le passage d'un composé racémique A (±) à un énantiomère unique, soit A (+), soit A (−), et une généralisation aux composés HCXYZ racémiques dont le carbone asymétrique est porteur d'un proton rendu mobile par la présence d'au moins un groupement attracteur.

(*) Séance du 17 novembre 1975.

(1) Nous avons disposé de **1 E** exempt de **1 Z** et de mélanges de **1 Z** et **1 E** fortement enrichis en **1 Z** (*cf.* tableau). La structure géométrique **E** ou **Z** a été déterminée avec certitude en utilisant en particulier l'effet Overhauser [(2), (3)]. Il existe un équilibre entre **1 E** et **1 Z** [(2), (4)]. Un mélange de **1 E** et **1 Z**, à l'état liquide, se transforme lentement, spontanément et totalement en **1 E**, par cristallisation isomérisante (2). L'isomère **1 Z** se forme de façon prépondérante par décomposition de l'aminal $C_6H_5-CH(CH_3)-CH(NC_4H_8O)_2$ [(2), (4)]. Nous l'avons obtenu en distillant le produit brut synthétisé selon (5), sur CO_3Na_2. Les pourcentages des formes **Z** et **E** sont déterminés aisément par RMN.

(2) P. Siret, *Thèse ès Sciences physiques*, Rouen, 1973.

(3) L. Duhamel, P. Duhamel, S. Combrisson et P. Siret, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3603.

(4) L. Duhamel, P. Duhamel et P. Siret, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3607.

(5) C. Mannich et H. Davidsen, *Chem. Ber.*, 69, 1936, p. 2106.

(6) La configuration a été confirmée par réduction par $LiAlH_4$ dans l'éther à − 40°. A partir d'aldéhyde **3** $[\alpha]_D^{20} = + 22,7°$, $\rho = 9,6\%$, nous avons obtenu l'alcool S, $[\alpha]_D^{22} = - 1,43°$, $\rho = 8,6\%$, à partir d'aldéhyde **3** $[\alpha]_D^{24} = - 20°$, $\rho = 8,4\%$, l'alcool R, $[\alpha]_D^{24} = + 1,25\%$, $\rho = 7,3\%$ (S. P. Bakshi et E. E. Turner, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 171). Ces résultats confirment une racémisation au cours de la réduction [(9) et I. Ogata et Y. Ikeda, *Chemistry Letters*, 1972, p. 487].

(7) H. Kaehler, F. Nerdel, G. Engemann et K. Schwerin, *Ann. Chem.*, 1972, p. 15.

(8) 400 mg d'énamine **1** cristallisée, refroidie à − 40°, sont introduits dans 4 cm^3 de la solution choisie, saturée à température ambiante, refroidie à la température indiquée (limite de cristallisation). Après 2 mn à cette température, on ajoute 40 ml d'éther en agitant et laisse reposer 2 mn à température ambiante. On extrait trois fois la couche aqueuse à l'éther, lave avec une solution chlorhydrique à 10 %, puis, uniquement dans le cas de l'acide mandélique, avec une solution saturée en CO_3HNa, puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche et distille. (*a*) mélange à parties égales; (*b*) volumes égaux de solution saturée à température ambiante en glucose et en acide; (*c*) solution d'hydrolyse extemporanée : 1,1 g acide mandélique, 2 cm^3 EtOH, 2 cm^3 H_2O.

(9) Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés entre 23 et 25°C, sans solvant. Les rendements optiques sont calculés en se basant sur la valeur $[\alpha]_D^{25} = - 238°$ pour **3 R** optiquement pur (C. Botteghi, G. Consiglio et P. Pino, *Ann. Chem.*, 1974, p. 864).

(10) Le rendement chimique de la première étape est de l'ordre de 90 %, celui de la deuxième de 60 à 75 % en produit distillé. Dans tous les cas, la pureté chimique a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse et RMN.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la transamination des sels de* N-*aryl (arylamino*-3 *allylidène) ammonium. Synthèse d'arylamino*-3 *propénals.* Note de

M. **Alain Reliquet**, Mme **Francoise Reliquet-Clesse** et M. **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

Un mécanisme basé sur l'isolement de deux intermédiaires réactionnels est proposé pour la double transamination des sels de N-aryl (arylamino-3 allylidène) ammonium par les alkylamines. De nouveaux arylamino-3 propénals sont décrits.

La bibliographie relative aux sels d' (amino-3 allylidène) ammonium révèle une grande diversité de voies d'obtention [(1) à (6)]. Par contre, il semble que leur transamination ait-été peu étudiée (7). Nous avons tenté de combler cette lacune en recherchant de nouvelles synthèses basées sur les transaminations.

1. Les sels de N-aryl (arylamino-3 allylidène) ammonium (I) ont été préparés par action des arylamines primaires sur le diacétal de l'aldéhyde malonique en présence d'acide perchlorique. Les N-aryl arylamino-3 propénimines (II) sont obtenues en opposant une solution ammoniacale aux perchlorates (I).

$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[HClO_4]{ArNH_2} \left[(H)(Ar)N-CH-CH-CH-N(H)(Ar)\right]^{+} ClO_4^- \quad \text{(I)}$$

$$\xrightarrow{NH_3\ (aq.)} (H)(Ar)N-CH=CH-CH=N-Ar \quad \text{(II)}$$

Les alkylamines opposées aux sels (I) donnent lieu à un phénomène de double transamination. Le mécanisme est vraisemblablement le suivant (8) :

$$\left[(Ar)(H)N-CH-CH-CH-N(Ar)(H)\right]^{+} \text{(I)} \xrightarrow[(-H^+)]{HNR_1R_2} (Ar)(H)N-CH=CH-CH=N-Ar \quad \text{(II)}$$

$$\xrightarrow{HNR_1R_2} \left[(Ar)(H)N-CH=CH-CH(NHAr)(NR_1R_2)\right]$$

$$\xrightarrow[(-ArNH_2)]{H^+} \left[(Ar)(H)N-CH-CH-CH-N(R_1)(R_2)\right]^{+} \quad \text{(III)}$$

$$\xrightarrow[(-H^+)]{HNR_1R_2} Ar-N=CH-CH=CH-N(R_1)(R_2)$$

$$\xrightarrow{HNR_1R_2} \left[\begin{matrix} ArHN \\ R_2R_1N \end{matrix} \!\!>\! CH-CH=CH-N \!<\! \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \right]$$

$$\xrightarrow[(-ArNH_2)]{H^+} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! \overset{+}{N-CH-CH-CH-N} \!<\! \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$$

(IV)

La déprotonation du sel (I) serait suivie d'une addition-élimination sur le groupement fonctionnel imine conduisant au sel (III). Ce sel subirait alors la même suite de réactions aboutissant au composé (IV). Le tableau rassemble les points de fusion et les rendements des perchlorates (IV).

TABLEAU

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! \overset{+}{N-CH-CH-CH-N} \!<\! \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \quad ClO_4^-$$

$-NR_1R_2$	F (°C) (références)	Rdt (%)
NMe_2	118-119 (4)	87
NC_4H_8	111-112 (5)	61
NC_5H_{10}	131 (5)	96
NC_4H_8O	125-126 (5)	96

Dans le cas où la réaction est effectuée directement sur l'imine (II), elle se trouve bloquée au stade du composé d'addition de l'alkylamine sur l'aminopropénimine. Un passage rapide en milieu acide conduit alors au sel (III) :

Perchlorate de N-diméthyl (anilino-3 allylidène) ammonium : F : 155° [2]; Rdt : 75 %.

Perchlorate de N-diméthyl (*p*-toluidino-3 allylidène) ammonium : F : 164-166°; Rdt : 36 %.

2. Les N-aryl arylamino-3 propénimines (II) hydrolysées en présence d'acétate de sodium fournissent les arylamino-3 propénals (V).

$$\begin{matrix} H \\ Ar \end{matrix} \!\!>\! N-CH=CH-CH=N-Ar \xrightarrow[CH_3COONa]{H_2O} \begin{matrix} {}^4H \\ Ar \end{matrix} \!\!>\! N-\underset{3}{CH}=\underset{2}{CH}-\underset{1}{CHO}$$

(II) (V)

Anilino-3 propénal : F : 121-122°; Rdt : 40 %.

p-toluidino-3 propénal : F : 120-122°; Rdt : 73 %.

Spectre de RMN (DMSO deutérié) : δ_1 vers $9{,}20 . 10^{-6}$ (doublet), $J_{1-2} = 8{,}5$ Hz; δ_2 vers $5{,}50 . 10^{-6}$ (quadruplet), $J_{2-3} = 12{,}8$ Hz; δ_3 vers $7{,}95 . 10^{-6}$ (triplet), $J_{3-4} = 12{,}8$ Hz; δ_4 vers $9{,}90 . 10^{-6}$ (doublet).

La grande tendance à l'hydrolyse du groupement fonctionnel imine est mise en évidence dans les deux réactions suivantes :

– En traitant les aminopropénimines (II) par l'anhydride acétique, nous obtenons directement les (N-acétylarylamino)-3 propénals (VI), l'intermédiaire imine n'étant pas isolable.

$$\underset{\text{(II)}}{(H)(Ar)N-CH=CH-CH=N-Ar} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \left[(CH_3CO)(Ar)N-CH=CH-CH=N-Ar\right]$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\text{(VI)}}{(CH_3CO)(Ar)N-CH=CH-CHO}$$

(N-acétylanilino)-3 propénal : F : 95-97°; Rdt : 69 %.

(N-acétyl *p*-toluidino)-3 propénal : F : 90-93°; Rdt : 98 %.

(N-acétyl *p*-anisidino)-3 propénal : F : 123-125°; Rdt : 68 %.

– De la même manière, l'halogénation des imines (II) conduit aux arylamino-3 halogéno-2 propénals (VII).

$$\underset{\text{(II)}}{(H)(Ar)N-CH=CH-CH=N-Ar} \xrightarrow{NXS} \left[(H)(Ar)N-CH=C(X)-CH=N-Ar\right]$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\text{(VII)}}{(H)(Ar)N-CH=C(X)-CHO}$$

Anilino-3 bromo-2 propénal : F : 164°; Rdt : 28 %.

p-toluidino-3 bromo-2 propénal : F : 130-133°; Rdt : 32 %.

p-toluidino-3 chloro-2 propénal : F : 148-149°; Rdt : 38 %.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) L. Claisen, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 3667.
(2) Z. Arnold et F. Sorm, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 1082.
(3) S. S. Malhotra et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3812.
(4) H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang et K. A. Hirsch, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 4036.
(5) G. W. Fischer, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 2609.
(6) H. G. Nordmann et F. Kröhnke, *Ann. Chem.*, 731, 1970, p. 80.
(7) Ch. Jutz et M. Amschler, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3331.
(8) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1313.

Laboratoire de Chimie organique 2,
U.E.R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet*,
44037 *Nantes*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de deux androstène-tétrols. Stéroides urinaires éventuels chez le nouveau-né humain.* Note (*) de M[mes] **Geneviève Defaye**, **Hélène Buffet** et M. **Edmond M. Chambaz**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Synthèse des tétrahydroxy-3 β, 15 α, 16 α, 17 β et tétrahydroxy-3 β, 15 β, 16 β, 17 β androstène-5 à partir de la déhydroépiandrostérone.

Parmi les stéroïdes urinaires quantitativement importants dans la période néonatale chez l'homme, plusieurs composés de structure tétrahydroxy-androstène-5 ont été caractérisés [(1), (2)]. Considérant la grande activité des systèmes enzymatiques de 15 α et 16 α hydroxylation chez le fœtus à terme (3), la présence d'un tétrahydroxy-3 β, 15 α,

a R = H
b R = CO-CH_3

16 α, 17 β-androstène-5 apparaissait possible. Une telle structure serait en accord avec les fragmentations données en spectrométrie de masse par les dérivés triméthylsilylés, au moins dans le cas de deux androstènetétrols précédemment caractérisés [(1), (2)]. De plus, la structure 15 α, 16 α, 17 β trihydroxylée a été identifiée dans la série œstrogène pendant la gestation humaine (3). Pour une identification complète, une comparaison avec un composé de référence obtenu par synthèse est nécessaire.

Nous décrivons dans cette Note la synthèse de tétrahydroxy-3 β, 15 α, 16 α, 17 β, **1** et tétrahydroxy-3 β, 15 β, 16 β, 17 β androstène-5, **2** (*fig.*), à partir de la déhydroépiandrostérone. Une synthèse de trihydroxy-15 α, 16 α, 17 β androstène-4-one-3 a récemment été publiée (4), mais le passage par voie chimique à la série correspondante insaturée en 5-6 est laborieux.

La déhydroépiandrostérone est transformée en trois étapes en éthylènedioxy-17, hydroxy-3 β androstadiène-5.15, **3** (5). Une oxydation sélective de la double liaison 15-16 est donc à ce stade nécessaire.

L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque conduit uniquement à la formation d'un époxyde sur la double liaison 5-6; après acétylation, on isole le composé majoritaire : acétoxy-3 β, époxy-5 α,6 α-éthylènedioxy-17-androstène-15, **4** *b* ([6]). **4** *b*, F 157-159°C; RMN ([7]), (60 MHz) δ : 0,93 (3 H, s, Me-18), 1,04 (3 H, s, Me-19). Spectre de masse : M^+ 346.

Par contre, l'addition du tétroxyde d'osmium a lieu uniquement sur la double liaison 15-16 (1 équivalent de tétroxyde d'osmium dans le mélange éther éthylique, pyridine, 100/2, *v*, *v*). A partir du composé **3**, on isole après acétylation et chromatographie sur couche mince de gel de silice, l'éthylènedioxy-17, triacétoxy-3 β, 15 α, 16 α androstène-5, **5** *b*. Le dérivé 15 β, 16 β est également obtenu en faible quantité (10 %). **5** *b*, F 196-197°C; $|\alpha|_D = -85°$ (c = 0,5) ([8]). RMN (250 MHz) : 1,04 (3 H, s, Me-18), 1,08 (3 H, s, Me-19), 4,61 (1 H, m, H-3), 5,05 (1 H, d, J_{16-15} = 7, H-16), 5,25 (1 H, t, $J_{16-15} = J_{15-14}$ = 7 Hz, H-15), 5,4 (1 H, m, H-6). Dérivé triméthylsilylé : Spectre de masse : M^+ 582. Cependant, comme en série œstrogène ([9]), il n'est pas possible d'hydrolyser le groupement éthylène cétal en position 17 du composé **5**, cette stabilité étant due à la présence d'un substituant en position 16.

L'hydrolyse du groupement éthylène cétal du dérivé **3** (acide *p*-toluène sulfonique dans l'acétone) suivie d'une réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium et acétylation conduit au dihydroxy-3 β, 17 β androstadiène-5.15, diacétate **6** *b* : F 146-147°C; $|\alpha|_D = -104°$ (c = 0,6). RMN (60 MHz) : 0,85 (3 H, s, Me-18), 1,05 (3 H, s, Me-19), 4,6 (1 H, m, H-3), 5,3 (2 H, m, H-6, H-17), 5,6 (1 H, m, H-16), 5,95 (1 H, m, H-15).

L'action du tétroxyde d'osmium sur le diol correspondant **6** *a* fournit un mélange de tétrols **1** *a* et **2** *a* qui, après acétylation, sont purifiés par chromatographie en couche mince sur gel de silice. L'attribution de la stéréochimie en 15 et 16 résulte, d'une part, de la formation possible d'un acétonide, d'autre part, de l'examen de leurs spectres de RMN, en particulier de l'étude des constantes de couplage. **1** *b* tétra acetoxy-3 β, 15 α, 16 α, 17 β-androstène-5 (90 %). F 171-172°C; $|\alpha|_D = -35°$ (c = 0,5). RMN (250 MHz) : 0,9 (3 H, s, Me-18), 1,03 (3 H, s, Me-19), 4,60 (1 H, m, H-3), 4,96 (1 H, d, J_{16-17} = 6,5, H-17), 5,11 (1 H, q, J_{15-16} = 8, J_{14-15} = 10, H-15), 5,35 (1 H, q, $J_{15-16} = J_{16-17}$ = 6,5, H-16), 5,35 (1 H, m, H-6). Dérivé triméthylsilylé : Spectre de masse : M^+ 610.

2 *b* tétra acetoxy-3 β, 15 β, 16 β, 17 β androstène-5 (10 %). F = 216 - 218°C; $|\alpha|_D = -42°$ (c = 0,7). RMN (250 MHz) : 1,07 (3 H, s, Me-19), 1,10 (3 H, s, Me-18), 4,61 (1 H, m, H-3), 4,63 (1 H, d, J_{17-16} = 7,5, H-17), 5,25 (1 H, q, J_{15-16} = 7, J_{14-15} = 6, H-15), 5,38 (1 H, m, H-6), 5,45 (1 H, q, J_{15-16} = 7, J_{16-17} = 7,5, H-17). Dérivé triméthylsilylé : Spectre de masse : M^+ 610.

Les constantes de couplage observées pour les dérivés **1** *b* et **2** *b* sont en accord avec la stéréochimie proposée. En particulier, les valeurs 10 Hz et 7 Hz obtenues pour le couplage J_{14-15} correspondent à un angle de 160° (pour **1** *b*) et 5° (pour **2** *b*) entre les liaisons H-15 et H-14 ([10]).

Les deux androstène-tétrols obtenus par synthèse seront utilisés pour leur recherche chez le nouveau-né et pour examiner leur possibilité d'utilisation par le placenta pour la biosynthèse des œstrogènes correspondants.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

([1]) E. M. Chambaz, C. J. W. Brooks, M. G. Horning, E. C. Horning et R. M. Hill, *Comptes rendus*, 268, série D, 1969, p. 2817.

([2]) C. H. L. SHACKLETON, J. A. GUSTAFSSON et J. SJÖVALL, *Steroids*, 266, 1971, p. 265-280.

([3]) G. ZUCCONI, B. P. LISBOA, E. SIMONITSCH, L. ROTH, A. A. HAGEN et E. DICZFALUSY, *Acta Endocrin.*, 56, 1967, p. 413.

([4]) T. NAMBARA, M. ITO, J. MOHRI, J. GOTTO et H. HOSODA, *Chem. Pharm. Bull.*, 21, 1973, 2452-2459.

([5]) R. CONDOM et R. EMILIOZZI, *Steroids*, 23, 1974, p. 483-498.

([6]) Tous les composés décrits ont donné une microanalyse satisfaisante.

([7]) Les spectres de RMN sont enregistrés dans $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million et les constantes de couplage J en Hz, le standard de référence interne étant le tétraméthylsilane.

([8]) Les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans le chloroforme.

([9]) J. FISHMAN et H. GUZIK, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2929-2932.

([10]) M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2870.

Laboratoire d'Hormonologie, C.E.R.M.O.,
Université scientifique et médicale de Grenoble.

CHIMIE VÉGÉTALE. – *Évolution de la composition de l'huile extraite des fruits de l'Olivier au cours de la maturation.* Note (*) de MM. **Charles Paquot** et **Habib Kallel**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des variations du poids d'un fruit, de sa teneur en huile et de la composition en acides gras de celle-ci au cours de la maturation des fruits de l'Olivier.

La plupart des études extrêmement nombreuses effectuées jusqu'ici sur la composition des huiles extraites de graines ou de fruits oléagineux l'ont été sur des échantillons arrivés à maturation complète. Fort peu de travaux ont été entrepris sur les variations possibles de la composition des huiles provenant de graines en cours de maturation. Citons à titre d'exemple le cas du Soja : Privett [(1), (2)] en a étudié les changements dans la structure glycéridique et montré que l'insaturation augmentait avec la maturation; d'autre part, Jacini (3) a examiné la fraction lipidique de graines de Soja mûres au cours de la germination et mis en évidence l'hydrolyse progressive des triglycérides et les variations dans la composition des stérols. Par contre, les études concernant l'huile extraite de l'Olive au cours de la maturation sont encore plus rares et moins précises, et ne fournissent que quelques renseignements sur la composition glycéridique [(4), (5)]. Nous avons par la suite essayé d'apporter diverses précisions dans ce cas.

Matériel de travail. — Nos essais ont porté sur deux variétés d'Olivier, Aglandau (variété pour l'huilerie) et Salonenque (variété pour Olives de table) cultivées dans la région d'Aix-en-Provence, et pour chacune d'elles sept échantillons ont été prélevés sur le même arbre à des intervalles d'environ 15 jours, depuis le moment où il était possible d'extraire un peu d'huile de jeunes fruits (échantillon I) jusqu'à la limite maximale de permanence des fruits sur l'arbre (échantillon VII), soit du 28 août 1974 au 3 décembre 1974.

Teneur en huile. — Le poids moyen d'une Olive, sa teneur en huile en pour-cent et en milligrammes sont donnés dans le tableau I. On y constate que la lipogenèse est très

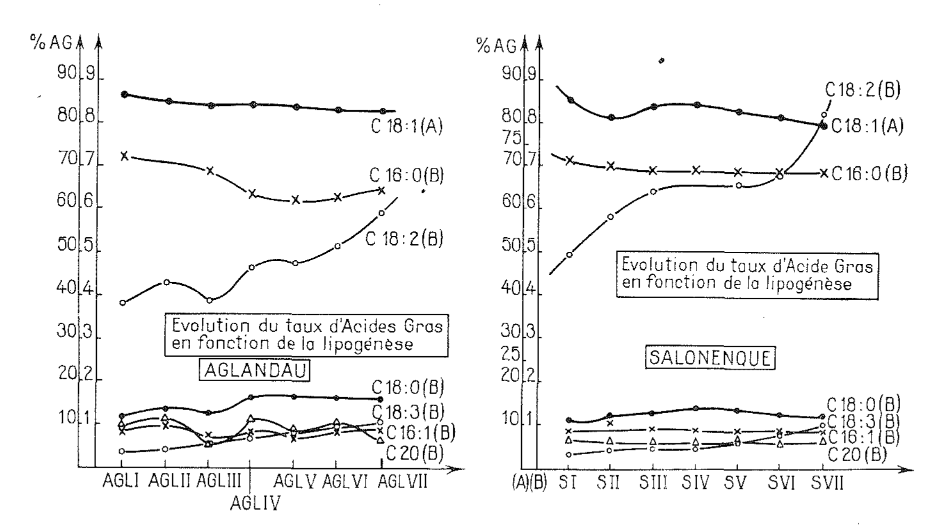
Tableau I

Variation du poids moyen et de la teneur en huile d'une Olive.

	Poids moyen d'une Olive (g)		Teneur en huile (%)		Huile dans une Olive (mg)	
Échantillon	Aglandau	Salonenque	Aglandau	Salonenque	Aglandau	Salonenque
I	1,46	1,56	2,4	8,0	35	125
II	1,49	1,61	3,1	14,5	46	233
III	1,75	1,77	10,1	19,7	176	349
IV	1,88	1,90	17,5	23,6	329	448
V	1,99	1,98	21,0	27,3	418	541
VI	2,00	1,99	23,8	29,0	476	577
VII	2,00	1,98	29,0	36,5	580	723

intense au milieu de la maturation (échantillons III à V), et que, si les deux variétés d'Olive sont de poids voisins à la même époque, leur teneur en matière grasse est sensiblement différente, surtout en début de maturation.

COMPOSITION EN ACIDES GRAS. — La composition en acides gras des huiles extraites a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques correspondants. La figure résume les résultats obtenus. Ceux-ci montrent que, au cours de la lipogenèse :



Évolution du taux d'acides gras en fonction de la lipogenèse.

– la teneur en acide palmitique ($C_{16:0}$) décroît légèrement, de 7,3 à 6,4 p. cent pour Aglandau, de 7,1 à 6,5 p. cent pour Salonenque;

– la teneur en acide stéarique ($C_{18:0}$) croît très légèrement, de 1,2 à 1,7 et de 1,1 à 1,4 p. cent respectivement;

– la teneur en acide oléique ($C_{18:1}$), constituant principal, décroît de 85,9 à 83,7 et de 85,0 à 81,8 p. cent respectivement;

– la teneur en acide linoléique ($C_{18:2}$) croît régulièrement, de 3,9 à 5,9 et de 4,9 à 5,2 p. cent respectivement;

– la teneur en acide linolénique ($C_{18:3}$) croît régulièrement, de 0,35 à 0,63 et de 0,42 à 0,63 p. cent respectivement.

Ceci montre en particulier que l'acide stéarique se forme par élongation de l'acide palmitique, et surtout que l'acide linoléique se forme par désaturation de l'acide oléique, et l'acide linolénique par désaturation de l'acide linoléique. C'est une confirmation des travaux effectués par divers auteurs sur des graines, notamment par Hopkins et Chisholm [6] sur le Tournesol, ou par Sims et coll. [7] : insaturation croissante.

Mais, rapporté à une Olive, le poids de chacun de ces acides augmente, comme le montre le tableau II. Celui-ci met aussi en évidence les différences entre les deux variétés d'Olives.

TABLEAU II

Poids, en milligrammes, des acides gras pour une Olive

	Aglandau				Salonenque			
Échantillon	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$
I	2,6	0,4	30	1,4	8,9	1,4	106	6,0
II	3,8	0,7	39	2,0	16	2,8	192	14
III	12	2,1	149	6,5	23	4,5	293	22
IV	21	5,6	219	15	30	8,0	377	26
V	26	7,1	350	20	35	8,1	450	36
VI	30	8,1	398	24	37	8,1	480	40
VII	37	9,9	485	34	47	10	591	59

Dans une Note ultérieure, nous examinerons les variations constatées dans la composition de la fraction insaponifiable des huiles au cours de la lipogenèse.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) J. ROEHM et O. PRIVETT, *Lipids*, 5, 1970, p. 353.
(2) PRIVETT et coll., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 50, 1973, p. 516.
(3) E. FEDELI, A. LANZANI et G. JACINI, *Riv. Ital. Sost. Gras.*, 48, 1971, p. 477.
(4) A. VASQUEZ RONCERO et coll., *Gras. y Aceit.*, 21, 1970, p. 80, 123 et 127.
(5) L. MONTANARI, P. BARONETTI et G. MORCHIO, *Riv. Ital. Sost. Gras.*, 50, 1973, p. 105.
(6) C. HOPKINS et M. CHISHOLM, *Can. J. Biochem. Phys.*, 39, 1961, p. 1481.
(7) SIMS et coll., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 1961, p. 276.

C.N.R.S.,
2, *rue Henry-Dunant*,
94320 *Thiais*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution des dipôles permanents à l'énergie interne et à l'entropie d'un liquide polaire.* Note (*) de M. **Jean-Louis Greffe** et M. **Jean Barriol**, Correspondant de l'Académie.

La méthode de calcul de l'énergie d'interaction électrostatique dans un liquide polaire, qui est présentée ici, fait apparaître qu'il s'agit d'une contribution à l'énergie interne et non à l'énergie libre. Le calcul permet en outre de déduire la contribution de ces interactions à l'entropie et à la capacité calorifique du liquide.

Les considérations classiques usuelles (1) partent de l'énergie d'insertion d'un dipôle dans un diélectrique traité comme un continuum, en utilisant une relation d'électrostatique qui conduit normalement à une énergie libre lorsqu'il s'agit d'un système macroscopique.

Le principe d'une telle évaluation semble critiquable car non seulement la notion d'énergie libre ne paraît pas claire pour le système dans lequel une molécule est considérée isolément, mais on rencontre en outre une difficulté de principe (2) lors du passage d'une grandeur énergétique, définie à l'échelle moléculaire, à une grandeur macroscopique. Aussi paraît-il nécessaire de considérer exclusivement des grandeurs relatives à l'ensemble des molécules.

Nous considérons à cet effet le système constitué par N molécules, assimilées à des dipôles permanents $\boldsymbol{\mu}_i$, avec un tenseur des polarisabilités $\bar{\bar{\alpha}}_i$. Pour une configuration quelconque $\{\boldsymbol{\mu}_i\}$ du système, la molécule i acquiert le moment total :

(1) $$\mathbf{m}_i = \boldsymbol{\mu}_i + \bar{\bar{\alpha}}_i \cdot \mathbf{E}_i.$$

Le champ $\mathbf{E}_i$, dû aux interactions avec les autres molécules du système, est donné par

(2) $$\mathbf{E}_i = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\frac{3(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \mathbf{m}_j \right] = \sum_j \bar{\bar{\mathrm{T}}}_{ij} \cdot \mathbf{m}_j.$$

L'énergie électrostatique $\mathscr{U}$, dans une configuration arbitraire $\{\boldsymbol{\mu}_i\}$ est la somme de l'énergie d'interaction $\mathscr{U}_1$ des différents dipôles $\mathbf{m}_i$ et de l'énergie $\mathscr{U}_2$ qui doit être fournie pour polariser les différentes molécules. Nous aurons

(3) $$\begin{cases} \mathscr{U}_1 = -\dfrac{1}{2} \displaystyle\sum_{i,j} \mathbf{m}_i \cdot \bar{\bar{\mathrm{T}}}_{ij} \cdot \mathbf{m}_j = -\dfrac{1}{2} \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{E}_i, \\ \mathscr{U}_2 = \dfrac{1}{2} \displaystyle\sum_i \mathbf{E}_i \cdot \bar{\bar{\alpha}}_i \cdot \mathbf{E}_i = \dfrac{1}{2} \sum_i \mathbf{E}_i \cdot (\mathbf{m}_i - \boldsymbol{\mu}_i), \end{cases}$$

d'où

(4) $$\mathscr{U} = \mathscr{U}_1 + \mathscr{U}_2 = -\frac{1}{2} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i.$$

La moyenne statistique $\langle \mathscr{U} \rangle$ sur l'ensemble des configurations $\{\boldsymbol{\mu}_i\}$ définit la contribution U des interactions électrostatiques (Keesom et Debye) à l'énergie interne du système (3). Si nous considérons chacun des termes de $\mathscr{U}$, la moyenne effectuée pour $\boldsymbol{\mu}_i$

fixe définit le *champ de réaction* $\mathbf{R}_i$ colinéaire à $\boldsymbol{\mu}_i$, que la molécule soit ou non isotrope. Nous obtenons ainsi pour une population comportant une seule espèce de molécules polaires :

(5) $$U = -\frac{N}{2}\mu R.$$

La relation (5) conduit donc sans ambiguïté à une énergie interne au sens thermodynamique. Par contre, il n'est pas possible d'attribuer une signification moléculaire à chacun des termes $(1/2)\,\mu\,R$ de cette somme. La relation (5) est valable que les molécules soient ou non isotropes. Pour abréger les calculs, nous nous bornerons au premier cas. Dans ces conditions, le champ de réaction peut être calculé en utilisant le modèle de cavité sphérique de Onsager, de rayon a et nous avons les relations classiques [(1), (4)] :

(6) $$R = fm = \frac{f\mu}{1-f\alpha} \qquad \text{avec} \quad f = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 a^3}\,\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}.$$

D'où, compte tenu de la relation de Clausius-Mossotti :

(7) $$U = -\frac{N\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 a^3}\,\frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon_\infty+2)}{3(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)},$$

où ε_∞ désigne la permittivité limite à des fréquences suffisamment élevées pour que les dipôles ne s'orientent plus.

Le passage à l'énergie libre peut être effectué à partir de la relation de Helmoltz :

(8) $$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right).$$

Le calcul est aisé dans l'approximation où la compressibilité du système est négligée, ce qui doit être acceptable à l'état liquide. Nous obtenons alors :

(9) $$U = -T^2\frac{d}{dt}\left(\frac{F}{T}\right),$$

d'où

(10) $$F = U - T\int\frac{dU}{T} = U - TS,$$

soit pour l'entropie S :

(11) $$S = \int\frac{dU}{T}.$$

Le calcul s'effectue (5) en calculant dU à partir de (7) et en utilisant la relation classique de Onsager pour exprimer $\varepsilon\,(T)$. Il vient ainsi, par intégration de (11) :

(12) $$S = \int -\frac{3k}{4\pi a^3}\,\frac{(\varepsilon-\varepsilon_\infty)}{\varepsilon(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}\,d\varepsilon = \frac{3k}{4\pi a^3}\left[\operatorname{Log}\varepsilon - \frac{3}{2}\operatorname{Log}(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)\right] + \text{Cte}.$$

La constante d'intégration peut être choisie en considérant le comportement aux basses températures. La permittivité ε devrait alors croître indéfiniment si la relation de Onsager demeurait valable d'où, en conséquence, une augmentation indéfinie de l'entropie par valeurs négatives. Un tel résultat ne correspond évidemment pas à la réalité du fait que les dipôles cessent d'être orientables à basse température, entraînant la non validité de la relation de Onsager. En l'absence de variation de volume, la permittivité se réduit alors à la permittivité limite ε_∞, et il semble naturel, d'après le principe de Nernst, de poser que l'entropie doit être alors nulle. La constante d'intégration dans (12) est ainsi fixée et on obtient pour un liquide pur ($4\pi Na^3/3 = 1$) :

$$S = k\,N\left[\operatorname{Log}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_\infty} - \frac{3}{2}\operatorname{Log}\frac{2\varepsilon+\varepsilon_\infty}{3\varepsilon_\infty}\right].$$

Cette relation est valable au-dessus du point de fusion qui correspond en principe à la valeur maximale de la permittivité d'où une valeur négative de S, qui tend progressivement vers zéro lorsque la température s'élève. La signification statistique de l'entropie permet d'interpréter ce résultat comme exprimant l'ordre créé par les interactions électrostatiques au sein du liquide et qui disparaît lorsque la température s'élève.

La contribution ΔC des interactions à la chaleur spécifique s'en déduit sans difficulté :

$$\Delta C = -k\,N\frac{\varepsilon-\varepsilon_\infty}{\varepsilon(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}\frac{d\varepsilon}{dT} = k\,N\frac{(\varepsilon-\varepsilon_\infty)^2}{2\varepsilon^2+\varepsilon_\infty^2}.$$

Elle demeure toujours inférieure à R/2, soit environ 1 cal/deg. mole, et représente ainsi une contribution relativement faible.

(*) Séance du 3 décembre 1974.

(1) C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, 1, § 24, Elsevier, 1973.
(2) J. Barriol et J.-L. Rivail, *Éléments de mécanique statistique des systèmes en interaction forte*, chap. VIII, Masson, Paris, 1974.
(3) J. Barriol et J.-L. Greffe, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 1, 1969, p. 154.
(4) J. Barriol, *Les Moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
(5) Colloque International : *Moments électriques moléculaires et propriétés des fluides*, juillet 1974 Nancy.

Université de Nancy I,
Laboratoire de Chimie théorique,
E.R.A. n° 22 *du C.N.R.S.*,
Case Officielle 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Proposition d'un modèle réactionnel pour l'action du sélénite de sodium sur le glutathion.* Note (*) de MM. **Yves Bardoux**, **Jean Wafflart** et **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue d'élucider les fonctions biologiques du sélénium, nous avons étudié l'action du sélénite de sodium sur le glutathion par spectroscopie ultraviolette. Avec un excès de glutathion, la cinétique de réaction observée pour trois longueurs d'onde (340, 260 et 235 nm) conduit à envisager une réaction comportant au moins trois étapes successives. Un mécanisme réactionnel est proposé.

1. INTRODUCTION. — L'ion sélénite, SeO_3^{-2}, réagit avec le glutathion GSH pour former un sélénotrisulfure GS—Se—SG (2 séléno-1.3 diglutathion) [(1), (2)].

La formation de ce composé n'est pas instantanée, et se poursuit pendant un temps, fonction des conditions expérimentales [(3), (4)].

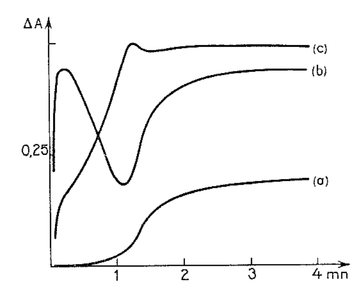


Fig. 1. — Modifications de l'absorbance du mélange de 2 ml GSH 10^{-3} M avec 200µl, Na_2SeO_3 10^{-3} M. (*a*) $\lambda = 340$ nm; (*b*) $\lambda = 260$ nm; (*c*) $\lambda = 235$ nm.

Nos travaux ont pour objet la mise en évidence des composés intermédiaires intervenant lors de la formation du GS—Se—SG.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES. — L'enregistrement des cinétiques est fait par spectroscopie ultraviolette (« Unicam » SP 1 800 thermorégularisé à 25°C). Les solutions sont préparées en milieu phosphate, tamponnées à pH 7,4 et soigneusement dégazées. L'étude est effectuée dans une cuve de quartz de 1 cm de parcours optique.

Un volume de 50 à 250 µl de solution de sélénite de sodium est placé dans la cuve à l'aide d'une micropipette « Beckman ». Un volume de 2 ml de solution de glutathion est injecté très rapidement au moyen d'une pipette automatique de façon à obtenir instantanément un mélange homogène.

3. RÉSULTATS. — 3.1. *Modification de l'absorbance pour un rapport* GSH/Se *constant, supérieur à* 20. — A 340 nm, on observe une lente augmentation de l'absorbance, attribuable au sélénotrisulfure. A cette longueur d'onde, le glutathion, oxydé ou réduit, n'absorbe pas (*fig.* 1 *a*).

A 260 nm, on observe une augmentation rapide puis une diminution de l'absorbance. Ces variations sont attribuables à l'apparition transitoire d'un composé intermédiaire.

La formation du composé final (sélénotrisulfure) se traduit par une nouvelle augmentation de l'absorbance, comparable à celle observée à 340 nm. Ces variations d'absorbance sont en fait perturbées par l'apparition du glutathion oxydé (*fig.* 1 *b*).

A 235 nm, les modifications de l'absorbance sont dues à GSH, et surtout à GSSG. Le composé intermédiaire formé intervient pour une faible part, ce qui se traduit par un épaulement contemporain du pic observé à 260 nm. De plus, la comparaison des variations d'absorbance à 340 nm et 235 nm montre que la formation du sélénotrisulfure ne modifie pas l'absorbance à 235 nm (*fig.* 1 *c*).

A partir de ces résultats, on peut déduire trois réactions successives :

— formation d'un composé intermédiaire;

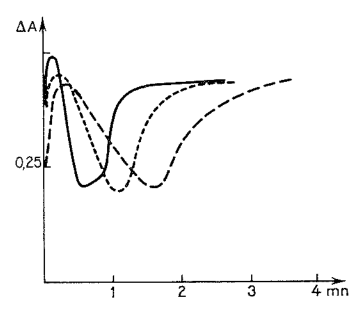


Fig. 2. — Modifications de l'absorbance du mélange de 2 ml GSH avec 200µl, Na_2SeO_3 10^{-3} M. (———) GSH 10^{-3} M; (- - - -) GSH 2.10^{-3} M; (— — —) GSH 3.10^{-3} M.

— décomposition de ce composé, accompagnée de la formation de GS-SG;

— formation du sélénotrisulfure.

Chacune de ces trois étapes est dépendante de la concentration initiale en glutathion (*fig.* 2).

3.2. *Modification de l'absorbance pour un rapport* Se/GSH *supérieur à* 10. — Dans le but d'élucider la première étape seule, on effectue les mesures avec un excès de sélénite (*fig.* 3). On vérifie tout d'abord que dans ces conditions la deuxième étape ne se développe pas ou est très lente. Les résultats laissent supposer l'existence d'un équilibre pour la première réaction. La méthode de Rose et Drago ([5]) est applicable aux variations d'absorbance observées ($K_e = 29\,000$ l.mole^{-1}, $\varepsilon_{260} = 6\,000$ l.mole^{-1}.cm^{-1}), ce qui implique la stœchiométrie 1/1.

4. Discussion. — Pour tenir compte des résultats, le modèle réactionnel suivant est proposé :

$$A+B \leftrightarrows AB,$$

$$AB+B \rightarrow B_2+A^*,$$

$$A^*+2B \rightarrow AB_2$$

soit un bilan réactionnel : $A+4B \rightarrow B_2+AB_2$.

Dans ce modèle, A représente la partie inorganique, B la partie organique, sans préjuger du degré d'oxydation. L'intermédiaire AB possède une absorbance élevée à 260 nm,

ce qui est en faveur d'un composé possédant au moins une liaison (– S – Se) [2]. Le composé A* est invisible dans le domaine ultraviolet, donc il ne semble pas posséder une telle liaison. Le bilan réactionnel proposé vérifie la relation de Painter [1] déjà confirmée par Ganther [2] et Ganther, Corcoran [6] :

$$2\,H^+ + SeO_3^{2-} + 4\,RSH \rightarrow RS-SR + RS-Se-SR + 3\,H_2O$$

Suivant les conditions de pH, Ganther [3] observe des cinétiques différentes. Il émet l'hypothèse d'un ou plusieurs intermédiaires pour expliquer ces variations, mais ses conditions expérimentales ne lui en permettent pas l'étude. Le fait de travailler à pH 7,4 et avec un rapport GSH/Se largement supérieur à 4 rend observable le mécanisme en spectroscopie ultraviolet.

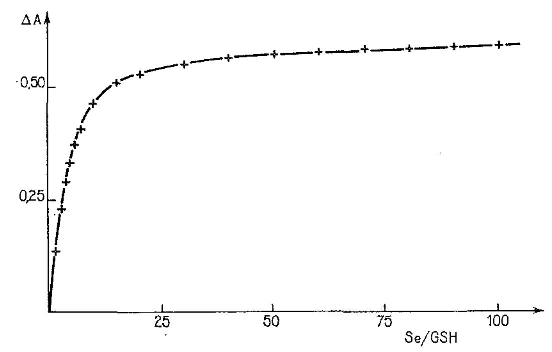


Fig. 3. — Maximum d'absorbance des mélanges de 1 ml GSH 2.10^{-4} M avec 1 ml d'une solution de Na_2SeO_3 dont la concentration varie entre 5.10^{-4} M et 2.10^{-2} M.

Sandholm et Sipponen [7] se placent dans des conditions de pH telles que le composé AB est observable. Le rapport GSH/Se de 1/4 utilisé ne rend pas possible la formation visible du sélénotrisulfure et leur fait attribuer au composé intermédiaire AB la structure du sélénotrisulfure. Ceci les amène à signaler une forte instabilité pour le sélénodiglutathion, contrairement aux observations des autres auteurs.

En présence d'un excès de GSH, Ganther [3] met en évidence une décomposition lente du sélénodiglutathion, accompagnée de la libération de sélénium élémentaire et de la formation de sélénopersulfure. Cette décomposition est accélérée en milieu oxydant [8]. Ceci nous a amenés à dégazer soigneusement les solutions afin de stabiliser le sélénotrisulfure formé.

5. Conclusion. — La mise en évidence de ces composés intermédiaires permet d'envisager de nouvelles formes actives du sélénium, intervenant par exemple lors des processus d'échange du sélénium entre différentes molécules possédant le groupement – SH.

Pour ces raisons, nous avons entrepris la détermination des constantes cinétiques et thermodynamiques ainsi que l'étude de la structure des composés intermédiaires.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) E. P. PAINTER, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 179.
(2) H. E. GANTHER, *Biochem.*, 7, 1968, p. 2898.
(3) H. E. GANTHER, *Biochem.*, 10, 1971, p. 4089.
(4) J. WAFFLART, Y. BARDOUX et J. HLADIK, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 617.
(5) N. J. ROSE et R. S. DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 823.
(6) H. E. GANTHER et C. CORCORAN, *Biochem.*, 8, 1973, p. 2557.
(7) M. SANDHOLM et P. SIPPONEN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 155, 1973, p. 120.
(8) C. C. TSEN et A. L. TAPPEL, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1230.

U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,
Laboratoire de Biophysique,
1, *rue Haute-de-Reculée,*
49045 *Angers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance du* ^{13}C : *Transmission à longue distance des effets de substitution dans les benzophénones protonées.* Note (*) de MM. **François Membrey** et **Jean-Pierre Doucet**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour des benzophénones protonées, les perturbations créées sur les divers sites d'un groupe phényle par les substitutions en para sur l'autre noyau sont étudiées par RMN ^{13}C. Cette transmission à longue distance des influences est analysée au moyen de corrélations entre les déplacements chimiques et les constantes σ_I, σ_R^+ de Taft.

La résonance du ^{13}C constitue un très puissant moyen d'étude des influences structurales dans la mesure où les déplacements chimiques fournissent une information *focalisée* sur les *divers sommets* de la chaîne carbonée et caractéristique des *densités électroniques* correspondantes. Nous rapportons ici quelques résultats exploratoires concernant les spectres ^{13}C de benzophénones protonées substituées en 4, 4′ (I). Les effets à longue distance que nous mettons en évidence soulignent l'intérêt de cette approche (non encore employée en ce domaine, semble-t-il) pour évaluer *site par site* dans ces molécules, la transmission des perturbations d'un noyau aromatique à l'autre, « à travers » un groupe fonctionnel. Des travaux semblables ont déjà été effectués en résonance du fluor, pour préciser sur des systèmes voisins l'importance des effets directs et de résonance; mais ils n'amènent qu'une information limitée au seul site fluoré [(1)-(5)].

(I)

Résultats expérimentaux. — Déplacements chimiques ^{13}C (δ) de benzophénones protonées δ en parties par million, comptés positivement vers les champs faibles à partir du TMS. L'analyse des spectres est développée par ailleurs (6); ces spectres ont été effectués sur des solutions à 10 % en poids dans H_2SO_4 (spectromètre « Jeol » PFT 100 à 25 MHz).

	Y = H				Y = Me	Y = OMe	Y = NO_2
X........	C_1	C_0	$C_{2'}$	$C_{4'}$	$C_{4'}$	$C_{4'}$	$C_{4'}$
H........	130,6	209,2	137,3	143,0	158,5	173,6	153,4
Me	127,8	207,0	136,4	141,9	157,0	172,5	153,2
OMe......	122,8	201,8	134,8	140,2	154,9	170,7	152,3
F........	127,0	207,1	135,9	142,6	–	–	–
Cl........	129,0	208,0	136,9	143,0	158,7	–	
Br........	129,3	208,3	137,0	143,3	–	–	
CF_3......	133,8	209,8	138,1	144,6	–	175,5	–
NO_2......	137,1	209,2	138,2	145,2	162,5	176,6	–

Discussion. — (*a*) *Dérivés monosubstitués* (Y = H). — Les déplacements chimiques des carbones 1′ et 3′ (point d'attache du carbonyle et position méta) restent pratiquement constants; par contre les variations atteignent 3, 4 et 5.10^{-6} pour les sommets 2′ et 4′ (en para), soit environ 30 % des perturbations créées par X sur le carbone para (C 1) du

noyau auquel il est lié. Si le sens des effets est conforme à la tendance relevée en série aromatique (blindage pour X électrodonneur par exemple), il est à remarquer l'importance de ces déplacements compte tenu de l'éloignement entre sites étudié et substitué.

Cette exaltation des influences à l'état protoné s'explique par la demande électronique accrue du carbone chargé, ce qui augmente dans le système de liaison π les interactions entre le carbonyle et les noyaux ([1]). La recherche de représentations (déplacements chimiques, constantes de substituant) montre que pour les carbones $C_{2'}$ et $C_{4'}$ de bonnes corrélations linéaires sont obtenues avec les paramètres σ_I, σ_R^+ ([7]) :

$$\left.\begin{array}{ll} \delta_{C_{4'}} = 142{,}9+2{,}92\,\sigma_I+3{,}39\,\sigma_R^+, & \rho = 0{,}998 \\ \delta_{C_{2'}} = 137{,}2+1{,}28\,\sigma_I+2{,}56\,\sigma_R^+, & \rho = 0{,}991 \end{array}\right\} \text{pour 8 points}$$

[les sensibilités voisines aux effets directs et de résonance — exprimés par les coefficients de σ_I et σ_R^+ dans ces relations — autoriseraient aussi en $C_{4'}$, une représentations implifiée avec les seules constantes σ^+ ([8])]. L'importance des interactions entre le carbonyle et les noyaux justifie l'emploi des σ_R^+ mieux adaptés à traduire les effets de délocalisation π à proximité d'un centre chargé ([7]). Ces paramètres rendent compte également des spectres de résonance du fluor de 4-X, 4'-F benzophénones protonées [([1]), ([7])].

Une bonne corrélation linéaire (δ, δ) apparaît d'ailleurs entre les déplacements ^{19}F de ces molécules et $\delta_{C_{4'}}$ pour les composés de cette étude (coefficient de corrélation p = 0,992).

Les informations obtenues en résonance ^{13}C permettent aussi de *comparer* entre elles les influences transmises sur les *divers sites* de la chaîne : Les effets de substitution sur $C_{2'}$ et $C_{4'}$ s'exercent, bien qu'affaiblis, de façon semblable aux perturbations créées par X en position para sur le même noyau, avec des poids relatifs comparables pour les effets mésomères et directs. Pour C_1 par exemple :

$$\delta_{C_1} = 130{,}5+5{,}86\,\sigma_I+10{,}12\,\sigma_R^+, \qquad \rho = 0{,}984.$$

Il n'en n'est plus de même pour le carbone du carbonyle. Les groupes X électro attracteurs ont une influence pratiquement nulle sur δ_{C_0}. La corrélation

$$\delta_{C_0} = 209{,}7+1{,}16\,\sigma_I+6{,}04\,\sigma_R^+, \qquad p = 0{,}937$$

indique alors un poids très important des effets de résonance devant les effets directs (et, du fait de l'insensibilité de δ_{C_0} avec les groupes accepteurs, aucune relation générale n'apparaît en σ^+).

Nous avons montré par contre qu'il existe pour l'ensemble des substituants une relation linéaire entre les densités de charge CNDO sur C_1 et sur l'oxygène du carbonyle, ainsi qu'entre deux paramètres expérimentaux liés à ces charges δ_{C_1} et les pK_{BH^+} [([6]), ([9])].

L'ensemble de ces résultats met en évidence :

- le parallélisme des perturbations sur l'oxygène et les sommets 1, 2' et 4';
- la faible importance des effets sur $C_{1'}$ et $C_{3'}$;
- le comportement particulier du carbonyle.

Ces observations semblent cohérentes avec une propagation des influences s'exerçant principalement par l'intermédiaire du système π avec un rôle mineur des effets de champ, le groupe carbonyle servant de relais entre deux noyaux sans conjugaison directe entre eux ([1]).

(*b*) *Dérivés di-substitués* (X, Y $\neq$ H). — Dans des sous-populations de composés où Y reste constant, nos résultats montrent un comportement semblable à celui des dérivés monosubstitués. Toutefois la sensibilité des sites du deuxième noyau aux perturbations dues aux substituants X dépend fortement du groupe Y déjà présent sur ce noyau. Pour C_4, les variations de déplacement chimique entre X = H et OMe sont ainsi de $1,1.10^{-6}$ seulement si Y = NO_2 (au lieu de 3,6 et $2,9.10^{-6}$ si Y = Me ou OMe), indiquant alors des influences minimes sur un noyau déjà porteur d'un groupe électro-attracteur.

Des études complémentaires sont en cours pour préciser ces mécanismes d'interaction entre groupes portés par l'un et l'autre des noyaux aromatiques, interactions apparentes également dans l'étude du comportement basique de ces composés ([10]).

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) J. Fukunaga et R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 1612.

(2) S. K. Dayal, S. Ehrenson et R. W. Taft, *ibid.*, 94, 1972, p. 9113.

(3) R. G. Pews, Y. Tsuno et R. W. Taft, *ibid.*, 89, 1967, p. 2391.

(4) P. J. Mitchell et L. Phillips, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1974, p. 109.

(5) R. Ager. L. Phillips, T. J. Tewson et V. Wray, *ibid.*, 1972, p. 1979. R. Ager, L. Phillips et S. J. Roberts, *ibid.*, 1972, p. 1988.

(6) J. E. Dubois, F. Membrey et J. P. Doucet (à paraître).

(7) S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee et R. W. Taft, *Progress in Physical Organic Chemistry*, A. Streitwieser et R. W. Taft éd., J. Wiley, New York, 1973.

(8) H. C. Brown et Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4979.

(9) J. P. Seguin, D. Beaupere, R. Uzan et J. P. Doucet, *Canad. J. Chem.* (sous presse).

(10) G. Goethals, J. P. Doucet, P. Bauer et R. Uzan, *Spectrochem. Act.*, 31A, 1975, p. 1501.

Laboratoire de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII,
laboratoire associé au C.N.R.S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'électrodialyse de liquides non polaires ou faiblement polaires.* Note (*) de M. **Robert Tobazéon**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que l'électrodialyse pratiquée à l'aide de membranes échangeuses d'ions est un moyen de désionisation efficace dans le cas de liquides faiblement polaires ou non lorsqu'ils renferment des électrolytes en concentration telle qu'il y a formation d'ions-triples (ou d'associations ioniques d'ordre supérieur). On établit les lois d'électrodialyse dans ces conditions, sous tension constante et à courant constant. Des exemples illustrent ces considérations, relatifs à un liquide dans lequel on a dissous un sel à différentes concentrations; l'importance des effets d'agitation électrohydrodynamique est soulignée.

INTRODUCTION. — L'électrodialyse pratiquée à l'aide d'électrodes recouvertes de membranes échangeuses d'ions permet de désioniser de façon rapide et efficace les solvants fortement polaires auto-dissociés ou non [(1) à (4)]. En revanche, son application aux liquides de faible constante diélectrique a reçu bien moins d'attention, quoiqu'il ait été prouvé depuis plusieurs années déjà que des corps peu dissociants comme les diphényls chlorés (5) et certains cristaux liquides (6) (dont les permittivités sont voisines) puissent être valablement désionisés par ce procédé. Notre but est d'étudier le déroulement dans le temps de l'électrodialyse de corps non polaires ou faiblement polaires dans lesquels ont été dissous des électrolytes connus à forte concentration (où se forment généralement des associations ioniques d'ordre élevé : ions triples, quadruples, etc.). Cet aspect de l'électrodialyse n'a jusqu'à présent pas été envisagé : en effet, on n'a encore considéré que le cas d'électrolytes totalement dissociés, ou bien celui où la conduction résulte uniquement de la présence de paires d'ions.

CONDUCTIBILITÉ DES LIQUIDES DE FAIBLE PERMITTIVITÉ SELON LA CONCENTRATION EN ÉLECTROLYTE. — Nous ne considérons ici que le cas d'un solvant renfermant un seul électrolyte binaire. Il est bien établi depuis les travaux de Fuoss et Kraus (7) que la conductibilité équivalente Λ est dans une très large gamme de concentrations c, donnée par

$$\Lambda = g^{-1}(c)\left[\Lambda_0 K^{1/2} c^{-1/2} + (\lambda_0 K^{1/2}/k)\, c^{1/2}\right]; \tag{1}$$

(1) est obtenue en supposant qu'à faible concentration Λ varie selon la loi d'action de masse : la conduction résulte de la présence de paires d'ions selon l'équilibre : $A^+ + B^- \rightleftarrows AB$ avec une constante d'ionisation K; Λ_0 est la conductibilité équivalente limite, obtenue à concentration nulle; aux plus fortes concentrations Fuoss et Kraus ont postulé l'existence d'ions-triples résultant des équilibres : $AB + A^+ \rightleftarrows A_2B^+$ et $AB + B^- \rightleftarrows AB_2^-$, réactions pour lesquelles la constante d'association est k, et $\lambda_0 \sim \Lambda_0/3$. Nous conserverons notations et unités utilisées dans les publications relatives aux solutions électrolytiques ($\Lambda = 10^3\,\sigma/c$; Λ s'exprime en $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{mole}^{-1}.\text{l}$, σ en $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, c en mole.l^{-1}, K et k en mole.l^{-1}); $g(c)$ est un facteur de correction très proche de 1 tant que $\varepsilon_r \lesssim 3$ (nous lui affecterons cette valeur dans ce qui va suivre). On observe expérimentalement que l'augmentation de Λ avec c [au-delà du minimum de (1)] est plus forte que $c^{1/2}$ et il apparaît souvent une succession de points d'inflexion. Fuoss et Kraus (8) ont proposé d'écrire Λ sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_1 c^{-1/2} + A_1 c^{1/2} - A_2 c + A_3 c^{3/2} - A_4 c^2 + \ldots \tag{2}$$

ÉLECTROLYSE EN FONCTION DU TEMPS : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE c_0. — (*a*) *Cas des paires d'ions.* — Rappelons simplement que de nombreux auteurs ont établi des lois d'évolution du courant d'électrolyse sous tension constante, en s'appuyant sur la théorie de Thomson relative aux gaz ionisés. En général, l'expérience ne confirme pas les prévisions théoriques; la cause essentielle paraît provenir du fonctionnement des électrodes : les ions initialement présents dans la solution se déchargent lentement ou pas du tout, et il y a au contraire formation de nouveaux porteurs (injection); mais le modèle lui-même des paires d'ions est peut-être à mettre en cause; d'autre part, il peut exister des mouvements électrohydrodynamiques que nous avons observés, et dont aucun auteur n'a signalé l'existence.

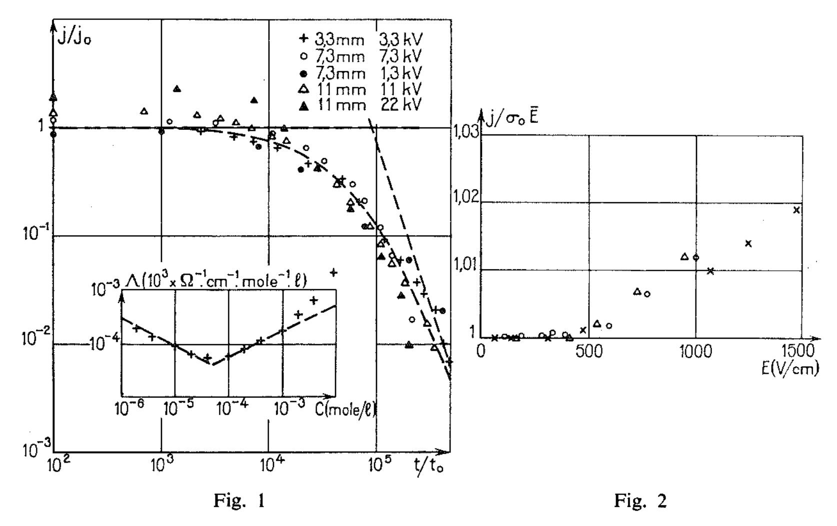


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Cinétique d'électrodialyse lorsque la conduction est assurée par des ions triplet (benzène + $c_0 = 10^{-3}$ mole/l de Bu_4NPi); j_0, courant pour $t = 0$; $t_0 = 2\mathscr{F}\, L^2/\lambda_0\, V$ (temps de transit d'un ion en champ uniforme). Conductibilité équivalente Λ du benzène renfermant Bu_4NPi à différentes concentrations c.

Fig. 2. — Contribution des mouvements électrohydrodynamiques au transport du courant; mise en évidence d'un champ critique $E_c \sim 400$ V/cm.

(*b*) *Cas des ions-triples.* — Supposons que la conduction soit essentiellement assurée par la présence d'ions triples; d'après (1), on peut écrire : $\sigma = 10^{-3}\,(\lambda_0\, K^{1/2}/k)\, c^{3/2}$. Si l'on admet que le champ demeure sensiblement uniforme pendant que se déroule l'électrolyse, la variation de la concentration dans le temps est reliée à la densité de courant par : $dc/ct = -10^3\, j/\mathscr{F} L$, avec $j = \sigma\, V/L$. (L, distance entre les électrodes; $\mathscr{F}$, nombre de Faraday. Si la tension est constante, on obtient

$$(3) \qquad j(t) = 10^{-3}(\lambda_0\, K^{1/2}/k)(V/L)\, c_0^{3/2}\,[1 + (\lambda_0\, K^{1/2}/2\mathscr{F} k)\, c_0^{1/2}\,(V/L^2)\, t]^{-3}.$$

Si le courant est maintenu constant, la tension aux bornes de la cellule est

$$(4) \qquad V(t) = 10^3 j\, L\,(\lambda_0\, K^{1/2}/k)^{-1}\, c_0^{-3/2}\,[1 - (10^3 j/\mathscr{F}\, L\, c_0)\, t]^{-3/2}.$$

(*c*) CAS DES ASSOCIATIONS IONIQUES D'ORDRE PLUS ÉLEVÉ. — On peut de même calculer $j(t)$ ou $V(t)$ dans les cas limites où la conductibilité varie comme $c^{5/2}$, $c^{7/2}$, etc. On trouve ainsi que pour l'électrolyse sous tension constante, les termes temporels [crochets de (3)] portent successivement les exposants $-5/3$, $-7/5$, etc. Les pentes des courants à l'origine $(dj/dt)_{t=0}$ sont toujours proportionnelles à V^2/L^3 mais varient successivement comme c_0^4, c_0^6, etc. alors que cette pente est indépendante de c_0 dans le cas des paires d'ions : $-10^{-3}(\Lambda_0^2 K/2\mathscr{F})V^2/L^3$.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — Nous n'exposerons ici que les résultats relatifs au benzène renfermant du picrate de tétra-*n*-butylammonium (Bu_4NPi). Nous avons retenu le benzène car sa viscosité est très faible, et le nombre $M = (\varepsilon/\rho)^{1/2}/\mu$ (ρ, masse volumique; ε, constante diélectrique; μ, mobilité ionique) est l'un des plus petits rencontré pour les liquides; ce nombre caractérise l'efficacité du transfert convectif du courant quand existent des mouvements électrohydrodynamiques en régime d'injection d'ions ([9]); comme M est petit, on peut raisonnablement supposer que la contribution au transport du courant de ces mouvements, s'ils existent — comme nous l'avons montré pour l'électrodialyse de l'éthanol ou du nitrobenzène ([10]) — sera petite. Nous avons utilisé des membranes échangeuses d'ions du commerce recouvrant des électrodes de platine. Aux faibles écartements d'électrodes, et aux basses tensions, nous avons observé que se produisait de façon assez rapide une désionisation spontanée du liquide au contact des membranes (observable hors tension); ce phénomène n'a été signalé qu'avec un liquide fortement polaire ([4]). Les phénomènes d'injection parasite par les membranes utilisées sont négligeables; en effet les quantités d'électricité éliminées par électrodialyse correspondent aux concentrations c_0 introduites. Nous avons tracé la courbe $\Lambda(c)$ pour $2.10^{-6} < c < 10^{-2}$ mole/l; nos résultats sont sensiblement en accord avec ceux de Gilkerson et Stamm ([11]), aussi avons-nous utilisé les valeurs qu'ils donnent pour K, Λ_0 et k. Sur la figure 1 ont été tracées quelques courbes d'électrodialyse sous tension constante : on voit que la relation (3) établie plus haut est assez bien vérifiée dans son domaine de validité ($10^{-4} \lesssim c \lesssim 10^{-3}$ mole/l). Nous avons cependant observé que l'accord numérique n'était pas parfait pour les distances et tensions explorées. Aux champs faibles, l'épuration spontanée en est responsable; aux faibles tensions, la chute de tension dans les membranes n'est pas négligeable. Aux champs plus forts, nous avons mis en évidence par strioscopie l'existence de tourbillons électrohydrodynamiques; l'agitation du liquide peut être extrêmement vigoureuse [comparable à celle qui résulte d'une injection unipolaire ([12])]. La contribution de tels mouvements au transport convectif du courant est appréciée en traçant les courbes $j/\sigma_0 \bar{E}$ en fonction de $\bar{E} = V/L$ à $t = 0$ (*fig.* 2); l'examen des résultats obtenus jusqu'à présent conduit en première approximation à une relation de la forme : $j = \sigma_0 \bar{E} + \text{Cte} \times (\bar{E} - E_c)^2$; il semble donc que, contrairement au cas de l'injection unipolaire où il s'agit d'un seuil de tension, ici l'instabilité se déclenche pour un champ critique E_c ($\sim$ 400 V/cm). Notons aussi que les mouvements persistent quand la concentration a décru suffisamment pour que l'on se trouve dans le domaine des paires d'ions.

CONCLUSION. — Ces travaux, utiles pour l'étude de la conduction des liquides utilisés en Electrotechnique (huiles, chlorodiphényles) et des cristaux liquides, montrent le rôle important des phénomènes électrohydrodynamiques.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) G. Brière et N. Felici, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3257.
(2) G. Brière, N. Felici et J.-C. Filippini, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5097.
(3) S. Barret, G. Brière et G. Pierre, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 525.
(4) G. Brière et B. Rose, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1720.
(5) G. Brière et R. Tobazéon, *Rev. Gén. Électr.*, 76, 1967, p. 1189.
(6) R. Tobazéon, J.-C. Filippini, J. Borel, J. Robert et Y. Poggi, 3e *Conf. Internationale sur les cristaux liquides*, Berlin, 1970.
(7) R. M. Fuoss et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1019 et 2387.
(8) R. M. Fuoss et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3614.
(9) J.-C. Lacroix, P. Atten et E. J. Hopfinger, *J. Fluid. Mech.*, 69, 1975, p. 539.
(10) R. Tobazéon, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Grenoble, 1973.
(11) W. R. Gilkerson et R. E. Stamm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5295.
(12) J.-C. Filippini, J.-P. Gosse, J.-C. Lacroix et R. Tobazéon, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 167.

C.N.R.S.,
Laboratoire d'Électrostatique,
166 *X*,
38042 *Grenoble Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'amélioration des conditions de synthèse d'orthoborates purs à l'état de poudres microcristallines.* Note (*) de M[lle] **Marie-Jeanne Pottier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des variantes à la méthode habituelle de préparation des orthoborates sont proposées, notamment dans les cas où les cations engagés dans ces orthoborates sont de valence élevée. On travaille en présence d'un borate alcalin pour les orthoborates de structure calcite ($ScBO_3$ et $InBO_3$) et on utilise, comme composé de départ, un oxyde double ou un hydroxométallate pour les borates de structure dolomite (Me^{II} Me^{IV} $(BO_3)_2$). Ces conditions de synthèse sont plus favorables à l'obtention rapide de composés purs et bien cristallisés.

1. INTRODUCTION. — La méthode habituelle de synthèse des orthoborates métalliques consiste à chauffer progressivement les quantités stœchiométriques d'acide borique et d'oxyde (ou du carbonate) du cation métallique. Cette méthode conduit généralement à l'obtention de composés purs dans le cas des cations de faible valence (mono ou bivalents), qui possèdent un caractère basique prédominant. Par contre, pour les cations de valence plus élevée, le caractère basique s'atténue et la température de synthèse est plus élevée : cette méthode présente alors l'inconvénient majeur de conduire, selon la température de réaction, à une volatilisation plus ou moins importante de l'oxyde de bore, dont la tension de vapeur n'est pas négligeable à relativement basse température déjà ($\sim$ 600°C). On pallie généralement cet inconvénient en utilisant un excès de B_2O_3, variable selon la température de synthèse de l'orthoborate souhaité.

Toutefois, le procédé de détermination de l'excès nécessaire peut être fastidieux car l'utilisation d'un excès important peut conduire, dans certains cas du moins, à la formation de polyborates, soit de façon préférentielle, soit à l'état d'impuretés.

Nous proposons de nouvelles variantes à cette méthode de synthèse pour des orthoborates de structure calcite et de structure dolomite.

2. ORTHOBORATES DE STRUCTURE CALCITE : $InBO_3$, $ScBO_3$. — Si un traitement thermique de quelques heures, à environ 1 200-1 300°C, d'un mélange de Sc_2O_3-H_3BO_3 en quantités stœchiométriques, permet l'obtention de l'orthoborate $ScBO_3$ pratiquement pur et cristallisé, il n'en est pas de même pour la préparation de $InBO_3$. Un traitement analogue ne permet, en effet, qu'une réaction incomplète; une partie non négligeable du B_2O_3 étant volatilisée, il subsiste toujours l'oxyde In_2O_3 en présence du borate $InBO_3$. L'utilisation d'un excès d'acide borique permet d'améliorer fortement le rendement mais ne conduit jamais à l'obtention d'un composé pur. Par contre, on peut supposer que l'utilisation, comme source de B_2O_3, d'un métaborate alcalin (Na ou K) supprimera ou réduira fortement les pertes par volatilisation. Après réaction, ce métaborate sera éliminé par lavage à l'eau. Il suffit de travailler en présence d'un hydrogénocarbonate alcalin qui donne lieu, par réaction avec H_3BO_3, à la formation d'un métaborate alcalin qui joue à la fois le rôle de fondant et de source de B_2O_3. Il existe cependant une restriction à cette méthode : il ne doit pas se former, dans les conditions de synthèse choisies, de borate double stable de l'alcalin et du métal trivalent considéré.

Le tableau I résume les différents essais que nous avons tentés pour la préparation de $InBO_3$ et $ScBO_3$, ainsi que les conditions de synthèse adoptées.

TABLEAU I

Conditions de synthèse des orthoborates $ScBO_3$ *et* $InBO_3$

Composé souhaité	Composés traités	T° et durée du traitement	Composés obtenus
$InBO_3$	1 $KHCO_3$ + (1/2) In_2O_3 + 2 H_3BO_3	700°C, 3 jours	$InBO_3$ + | KBO_2 |
$InBO_3$	1 $NaHCO_3$ + (1/2) In_2O_3 + 2 H_3BO_3	700°C, 3 jours	$InBO_3$ + | $NaBO_2$ |
$ScBO_3$	1 $KHCO_3$ + (1/2) Sc_2O_3 + 2 H_3BO_3	700°C, 2 jours	$ScBO_3$ + | KBO_2 |
$ScBO_3$	1 $NaHCO_3$ + (1/2) Sc_2O_3 + 2 H_3BO_3	700°C, 2 jours	borate(s) double(s) de scandium-sodium

N. B. : Les | | indiquent que ces composés sont éliminés par lavage à l'eau.

3. ORTHOBORATES DE STRUCTURE DOLOMITE : $Me^{II}Me^{IV}(BO_3)_2$. — Les orthoborates pour lesquels Me^{IV} = Sn ont été préparés par Vicat et Aléonard [(1), (2)] en utilisant, soit la méthode générale indiquée au début de cette note, soit l'une de ses variantes (excès de B_2O_3). Le cours de cette réaction illustre bien la différence de réactivité des cations Me^{II} et Me^{IV} : lorsqu'il subsiste, après traitement thermique, une fraction d'oxyde non combiné, c'est toujours l'oxyde de métal tétravalent $Me^{IV}O_2$. Le caractère plus ou moins acide de ce dernier constitue probablement un obstacle à la réaction avec B_2O_3. Ce comportement suggère qu'il serait probablement avantageux d'utiliser comme substances de départ, non pas les oxydes simples $Me^{II}O$ et $Me^{IV}O_2$, mais une combinaison où ces deux éléments figurent dans la proportion nécessaire, soit l'oxyde double $Me^{II}Me^{IV}O_3$, soit l'hydroxométallate $Me^{II}Me^{IV}(OH)_6$. Ce principe a été appliqué avec succès à la synthèse d'orthoborates purs $Me^{II}Me^{IV}(BO_3)_2$, les durées de traitement et les températures nécessaires étant inférieures à celles reprises pour la synthèse par méthode classique (tableau II).

TABLEAU II

Conditions de synthèse des orthoborates $Me^{II}Me^{IV}(BO_3)_2$

Composé synthétisé	Composés traités	Traitements thermiques
$BaSn(BO_3)_2$	$BaSnO_3$ + 2 H_3BO_3	
$BaZr(BO_3)_2$	$BaZrO_3$ + 2 H_3BO_3	
$BaHf(BO_3)_2$	$BaHfO_3$ + 2 H_3BO_3	24 h à 1 000°C
$SrSn(BO_3)_2$	$SrSnO_3$ + 2 H_3BO_3	
$SrZr(BO_3)_2$	$SrZrO_3$ + 2 H_3BO_3	
$SrHf(BO_3)_2$	$SrHfO_3$ + 2 H_3BO_3	
$CaSn(BO_3)_2$	$CaSnO_3$ + 2 H_3BO_3	
$CaZr(BO_3)_2$	$CaZrO_3$ + 2 H_3BO_3	48 h à 1 000°C
$CaHf(BO_3)_2$	$CaHfO_3$ + 2 H_3BO_3	
$CdSn(BO_3)_2$	$CdSn(OH)_6$ (*) + 2 H_3BO_3	~8 h à 1 000°C

(*) $CdSn(OH)_6$ doit être exempt de $CdCO_3$. Il a été, dans ce but, synthétisé par une méthode originale (3).

L'applicabilité de la méthode est évidemment limitée par la possibilité de préparer le composé $Me^{II}Me^{IV}O_3$ ou $Me^{II}Me^{IV}(OH)_6$.

4. CONCLUSIONS. — Il nous a été possible, en travaillant, soit en présence d'un fondant non volatil, soit au départ de composés où les deux cations souhaités étaient déjà combinés dans les proportions nécessaires, d'obtenir des orthoborates bien cristallisés et exempts de tout excès d'oxyde $Me_2^{III}O_3$ ou $Me^{IV}O_2$.

M. le Professeur Tarte nous a prodigué ses conseils et ses encouragements.

Le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective a aidé financièrement notre laboratoire.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

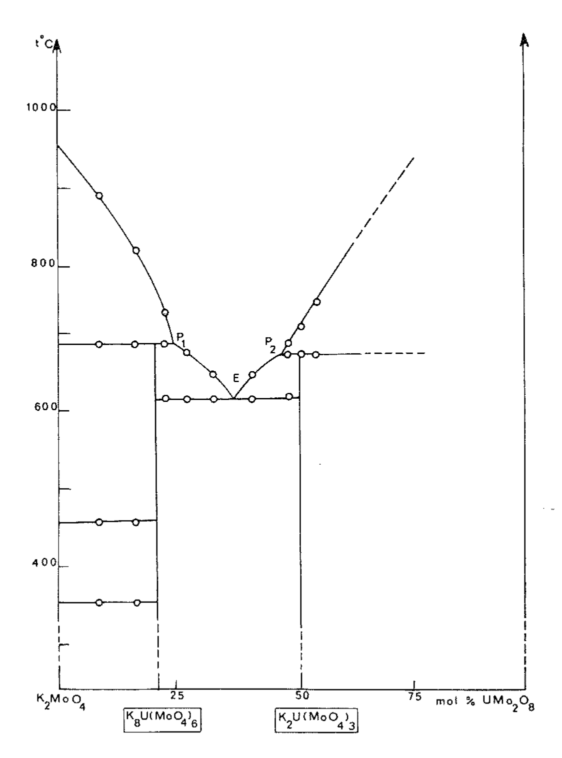
(1) J. VICAT et S. ALEONARD, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 611.
(2) J. VICAT, *Thèse de doctorat*, 1967, Grenoble.
(3) M.-J. POTTIER, *Thèse de doctorat*, 1975, Liège, Belgique.

Département de Chimie générale
et Chimie physique,
Institut de Chimie,
4000 *Sart-Tilman,*
Liège, Belgique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Molybdates et tungstates doubles d'uranium* IV *et de potassium.* Note (*) de M[mes] **Marie-Renée Lee** et **Paulette Mahé**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes K_2MoO_4-UMo_2O_8 et K_2WO_4-UW_2O_8 par analyse thermique différentielle et par diffraction X, a permis d'identifier quatre phases nouvelles : $K_4U(WO_4)_4$; $K_2U(MoO_4)_3$ monoclinique de structure pseudo-scheelite; $K_8U(XO_4)_6$ monoclinique pour X = Mo, triclinique pour X = W.

Dans une étude précédente sur les molybdates et les tungstates doubles d'uranium IV et de sodium, nous avons mis en évidence deux phases : $Na_2U(XO_4)_3$ de structure scheelite, et $Na_4U(XO_4)_4$ de structure pseudo-scheelite avec une symétrie monoclinique [1].



La phase $Na_2U(WO_4)_3$ peut-être obtenue, ordonnée; un des paramètres de la scheelite est alors triplé :

$$a = 15{,}68\,\text{Å}; \qquad c = 11{,}45\,\text{Å}.$$

Le présent travail concerne les molybdates et tungstates doubles d'uranium IV et de potassium.

Les composés d'uranium IV UMo_2O_8 et UW_2O_8 utilisés pour ces synthèses sont obtenus à partir des oxydes (UO_2+2XO_3), en chauffant en tubes scellés sous vide, à 800° pour le molybdate et à 1 000° pour le tungstate.

L'identification des composés est faite par diffraction X sur poudres et monocristaux. Leur étude par spectrographie infrarouge a été effectuée sur des pastilles de KBr renfermant le produit à analyser en petite quantité.

SYSTÈME K_2MoO_4-UMo_2O_8. — Deux phases sont mises en évidence : $K_2U(MoO_4)_3$ marron et $K_8U(MoO_4)_6$ de couleur verte.

Le diagramme d'équilibre solide-liquide présente un eutectique et deux péritectiques correspondant à la fusion non congruente des composés (*fig.*).

	Péritectique P_1	Eutectique	Péritectique P_2
Température (°C)...........	688	615	670
Moles (% de UMo_2O_8)......	24	36	47

$K_2U(MoO_4)_3$, monoclinique est isotype à $K_2Th(MoO_4)_3$ [(2), (3)]. Ses paramètres sont :

$$a = 17{,}64\,\text{Å}; \quad b = 12{,}09\,\text{Å}; \quad c = 5{,}28\,\text{Å}; \quad \beta = 105°$$

Son spectre infrarouge présente des bandes d'absorption pour les fréquences de vibration $\nu_1 = 936\ \text{cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 895\ \text{cm}^{-1}$, caractéristiques des groupements MoO_4^{2-} tétraédriques (4).

$K_8U(MoO_4)_6$ est isotype au composé $K_8Th(MoO_4)_6$ (2) dont les données cristallographiques ont été déterminées au laboratoire (5). La symétrie est monoclinique; le groupe d'espace est $C\,2/m$.

Le molybdate $K_8U(MoO_4)_6$ a une maille surstructurée par rapport à celles des molybdates $K_5Ln(MoO_4)_4$ (6) ($Ln = La^{3+} \ldots Lu^{3+}$) et $K_2B(MoO_4)_2$ (7) ($B = Sr^{++}$, Pb^{++}) (tableau I).

TABLEAU 1

Composés	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β
$K_8U(MoO_4)_6$........	10,50	17,68	7,83	116°40′
$K_5La(MoO_4)_4$........	10,39	5,995	7,796	116°28′
$K_2Pb(MoO_4)_2$........	10,39	5,985	7,815	116°28′

La similitude de ces structures nous conduit à envisager les substitutions compensées isomorphes suivantes :

$$Ln^{3+} = 2/3\,U^{4+} + 1/3\,K^+$$

et

$$B^{2+} = 1/3\,U^{4+} + 2/3\,K^+.$$

SYSTÈME K_2WO_4-UW_2O_8. — Deux phases sont identifiées pour les rapports molaires respectifs 2/1 et 4/1 : $K_4U(WO_4)_4$ et $K_8U(WO_4)_6$.

Le composé $K_4U(WO_4)_4$ se forme par l'intermédiaire de $K_2W_2O_7$. Les deux réactions successives identifiées sont :

pour $450° < t < 550°$:

(1) $$2\,K_2WO_4 + UW_2O_8 \rightarrow 2\,K_2W_2O_7 + UO_2,$$

à $t > 550°C$, on a l'équilibre :

(2) $$2\,K_2W_2O_7+UO_2 \rightleftarrows K_4U(WO_4)_4;$$

à 650°, la réaction globale est :

$$2\,K_2WO_4+UW_2O_8 \rightarrow K_4U(WO_4)_4.$$

Le composé $K_4U\,(WO_4)_4$, de couleur brun-rouge a une fusion non congruente vers 760°.

Son spectre de rayons X est donné dans le tableau II. Une étude sur monocristal est en cours.

TABLEAU II

$K_4U\,(WO_4)_4$

d (Å)	I	d (Å)	I
13,58	F	3,268	F
7,04	tf	3,243	F
6,77	f	3,179	M
5,14	tf	3,080	tf
4,92	m	2,970	f
4,502	f	2,943	f
4,137	f	2,846	M
3,880	m	2,810	f
3,383	f		

La phase $K_8U\,(WO_4)_6$ pure, est obtenue après un chauffage à 600°. L'analyse thermique différentielle montre à 660° un effet thermique correspondant à la décomposition dans l'état solide :

$$K_8U(WO_4)_6 \rightleftarrows K_4U(WO_4)_4+2\,K_2WO_4.$$

Une trempe effectuée dans l'azote liquide à partir de $K_8U\,(WO_4)_6$ chauffé à 700° le vérifie.

Ce composé de couleur verte, est déliquescent. Son spectre de rayons X présente des analogies avec celui de $K_8U\,(MoO_4)_6$. Le dédoublement de certaines raies nous conduit à attribuer une symétrie inférieure. Ainsi, les paramètres d'une maille triclinique nous permettent d'indicer totalement le spectre :

$$a = 10{,}51\,\text{Å}; \quad b = 17{,}66\,\text{Å}; \quad c = 7{,}86\,\text{Å};$$
$$\alpha = 89°\,53'; \quad \beta = 117°\,07'; \quad \gamma = 92°\,01'.$$

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) M. R. LEE et P. MAHÉ, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1137.

(2) J. THORET, *Rev. Chim. minér.* 11, 1974, p. 237.

(3) N. N. BUSNEV, V. K. TRUNOV et A. R. GIZHINSKY, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R*, 20, 3, 1975, p. 604-607.

(4) K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p. 107.

(5) S. LAUNAY et J. THORET (à paraître).

(6) V. K. TRUNOV et T. P. RIBAKOVA, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, 15, 11, 1970, p. 3028.

(7) V. K. TRUNOV, *Zh. neorg. Khim*, 16, 1971, p. 553.

Laboratoire de Chimie minérale,
E. R. n° 9 (C. N. R. S.),
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des molybdo- et tungsto-perrhénates alcalins : $M_3(XO_4)(ReO_4)$; [M = K, Rb, Cs; X = Mo, W].* Note (*) de MM. **Jean-Paul Silvestre** et **Jean Thoret**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés $Rb_3(MoO_4)(ReO_4)$, $Cs_3(MoO_4)(ReO_4)$, $Rb_3(WO_4)(ReO_4)$ et $Cs_3(WO_4)(ReO_4)$ sont préparés par chauffage à 520°C des mélanges équimoléculaires des perrhénates et molybdates ou tungstates alcalins correspondants. Les diagrammes d'équilibre liquide-solide sont obtenus par analyse thermique différentielle. Ces composés sont monocliniques et isotypes ; les groupes de symétrie possibles sont C 2/*m*, C 2 ou C *m*. L'étude des monocristaux par diffraction des rayons X a permis de calculer les constantes cristallographiques ; les diagrammes de poudre sont donnés.

L'étude des systèmes $KReO_4$-K_2MoO_4 et $KReO_4$-K_2WO_4 a mis en évidence une phase monoclinique $K_3(XO_4)(ReO_4)$ [1]. Ce travail a été élargi au rubidium et au césium.

Les réactions sont réalisées dans l'état solide par recuit pendant 24 h à 520°C de différents mélanges dans des creusets en platine. Les diagrammes d'équilibre liquide-solide sont établis à partir des courbes d'échauffement obtenues par analyse thermique différentielle. L'identification des phases est effectuée par diffraction des rayons X sur poudre et monocristaux.

Comme pour le potassium, une seule phase quaternaire correspondant au mélange équimoléculaire est mise en évidence : M_3XReO_8. Les diagrammes d'équilibre présentent chacun un eutectique et un péritectique (*fig.* 1, 2, 3 et 4). On observe en outre, les points de transformation correspondant aux variétés allotropiques des molybdates et tungstates alcalins d'une part et du perrhénate de césium d'autre part.

Systèmes	Eutectique E: *t* (°C)	Eutectique E: % moles de M_2XO_4	Péritectique P: *t* (°C)	Péritectique P: % moles de M_2XO_4
Rb_2MoO_4-$RbReO_4$	575	9	635	24
Rb_2WO_4-$RbReO_4$	580	9	628	24
Cs_2MoO_4-$CsReO_4$	576	12	580	15
Cs_2WO_4-$CsReO_4$	578	12	600	15

Fig. 1

Fig. 2

Le spectre infrarouge comporte les deux bandes d'absorption à 916 et 835 cm^{-1} caractéristiques des anions tétraédriques ReO_4^- et MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-}. Les composés obtenus peuvent donc être considérés comme des sels doubles, molybdo-perrhénates : $Rb_3(MoO_4)(ReO_4)$; $Cs_3(MoO_4)(ReO_4)$ et tungsto-perrhénates : $Rb_3(WO_4)(ReO_4)$; $Cs_3(WO_4)(ReO_4)$.

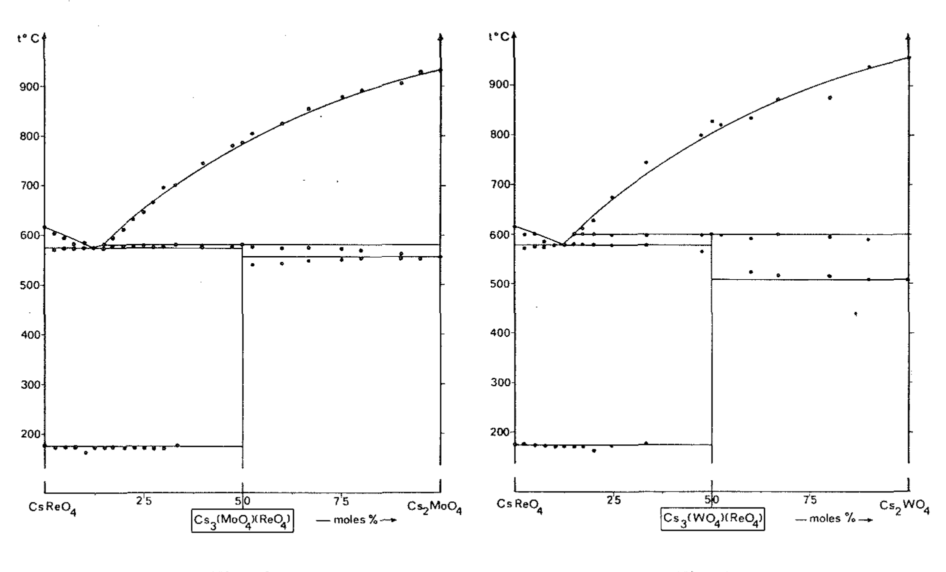


Fig. 3 Fig. 4

L'étude des monocristaux de ces phases montre qu'elles sont isotypes et qu'elles cristallisent dans le système monoclinique. Les groupes de symétrie possibles sont : C 2/*m*, C 2 ou C *m*. Il en est de même pour les molybdo- et tungsto-perrhénates de potassium $K_3(MoO_4)(ReO_4)$ et $K_3(WO_4)(ReO_4)$ pour lesquels il convient de rectifier les données cristallographiques publiées antérieurement ([1]).

Constantes cristallographiques à 25°C

Phases	Paramètres *a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (°)	V (Å³)	Système et symétrie
$K_3(MoO_4)(ReO_4)$	10,488	6,040	7,880	116,39	447,2	Monoclinique C 2/*m* ou C 2 ou C *m* Z = 2
$Rb_3(MoO_4)(ReO_4)$	10,882	6,210	8,236	116,32	496,1	
$Cs_3(MoO_4)(ReO_4)$	11,153	6,437	8,569	115,75	554,1	
$K_3(WO_4)(ReO_4)$	10,540	6,065	7,904	116,49	452,2	
$Rb_3(WO_4)(ReO_4)$	10,830	6,233	8,245	116,47	498,2	
$Cs_3(WO_4)(ReO_4)$	11,181	6,456	8,571	115,80	557,1	

Spectres X des mobybdo-perrhénates alcalins.

	$K_3(MoO_4)(ReO_4)$		$Rb_3(MoO_4)(ReO_4)$		$Cs_3(MoO_4)(ReO_4)$	
h k l	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}
0 0 1	7,059	5	–	–	–	–
1 1 0	5,081	99	5,230	25	5,420	2
2 0 0	4,698	14	4,850	5	5,023	1
1 1 1	3,721	54	3,855	7	–	–
0 0 2	3,530	27	3,691	2	3,859	2
2 0 1	3,294	100	3,418	70	3,562	100
0 2 0	3,020	100	3,105	100	3,219	65
3 1 0	2,780	7	2,868	2	–	–
1 1 2	2,619	6	2,725	3	–	–
2 2 $\bar{1}$	2,598	12	2,674	4	–	–
0 0 3	–	–	2,461	2	2,573	3
4 0 0	2,349	1	–	–	2,511	1
3 1 1	2,296	5	2,377	1	–	–
2 2 1	2,226	47	2,298	45	2,388	21
1 1 3	1,963	11	2,046	22	2,138	18
4 2 0	1,854	15	1,911	2	–	–
5 1 0	1,794	22	1,852	25	1,918	19
3 3 $\bar{1}$	1,745	14	1,795	8	1,858	11
4 2 1	1,656	1	1,711	12	–	–
4 0 2	1,647	5	–	–	1,781	12
3 3 1	1,564	2	–	–	–	–
2 2 3	1,551	4	1,610	4	–	–
313 0 2 4	1,524	1	1,587	2	–	–
0 4 0	1,501	9	1,552	5	1,609	5
113 4 2 2	1,445	10	1,497	15	1,558	9
5 1 2	1,380	2	1,430	2	–	–
5 3 0	1,374	5	1,416	8	1,467	5
314 0 2 5	1,279	8	1,333	10	1,392	4

Spectres X des tungsto-perrhénates alcalins

	$K_3(WO_4)(ReO_4)$		$Rb_3(WO_4)(ReO_4)$		$Cs_3(WO_4)(ReO_4)$	
h k l	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}	*d*	I_{rel}
0 0 1	7,074	1	7,381	1	–	–
1 1 0	5,102	35	5,243	35	5,435	7
2 0 0	4,717	6	4,847	6	5,034	3
1 1 1	3,733	11	3,858	11	4,021	2
0 0 2	3,537	5	3,690	5	3,858	4
2 0 1	3,303	100	3,413	100	3,565	100
0 2 0	3,033	80	3,117	80	3,228	65
3 1 0	2,792	2	2,869	2	–	–
1 1 2	2,625	4	2,724	4	2,846	2
2 2 $\bar{1}$	2,609	4	2,683	4	2,776	1
0 0 3	2,358	1	2,460	1	2,572	3
3 1 1	2,304	3	2,375	3	2,475	1
2 2 1	2,234	35	2,302	35	2,393	34
1 1 3	1,967	15	2,046	15	2,139	18
4 2 0	1,862	3	1,914	3	–	–
5 1 0	1,802	25	1,851	25	1,922	24
3 3 $\bar{1}$	1,752	12	1,801	10	1,864	8
4 2 1	1,662	10	1,712	10	1,781	5
6 0 0	1,572	3	1,616	2	1,678	1
2 2 3	1,555	3	1,611	3	–	–
313 0 2 4	1,528	2	1,588	2	1,656	1
0 4 0	1,516	8	1,558	8	1,614	8
133 4 2 2	1,450	12	1,499	10	1,561	13

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) J. THORET et J.-P. SILVESTRE, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 103.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
E.R. n° 9 *C.N.R.S.*,
Laboratoire de Chimie minérale,
Tour 54, 2e étage,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un isopolyanion mixte* V^{IV}-Mo^{VI} *de rapport* V/Mo = 1/1. Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky** et M. **Daniel Labonnette**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les solutions contenant du molybdate de sodium et du sulfate de vanadyle à raison d'un atome de vanadium par atome de molybdène font apparaître à pH 5 et à 0°C un nouveau dérivé de substitution des isopolyanions molybdiques de formule : $\left[\begin{smallmatrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{smallmatrix} O_{16}\right]^{2-}$

Des travaux antérieurs ont signalé un grand nombre d'isopolyanions mixtes dérivant de la substitution de l'élément principal d'un isopolyanion condensé par un élément proche présentant des analogies (taille des ions comparable, existence d'ions polycondensés...). Dans la série V-Mo-W plusieurs exemples ont été décrits et leurs propriétés étudiées [(1) à (4)].

Nous avons mis en évidence trois composés nouveaux de structure hexamolybdique dérivant de la substitution de deux, trois et quatre atomes de molybdène VI par des atomes de vanadium au degré d'oxydation IV.

L'oxydabilité de V^{IV} est très grande aux pH supérieurs à 2 (5). Aussi la préparation et la conservation des solutions jusqu'à l'obtention de l'équilibre, doivent-elles être effectuées sous argon, à l'abri de l'air.

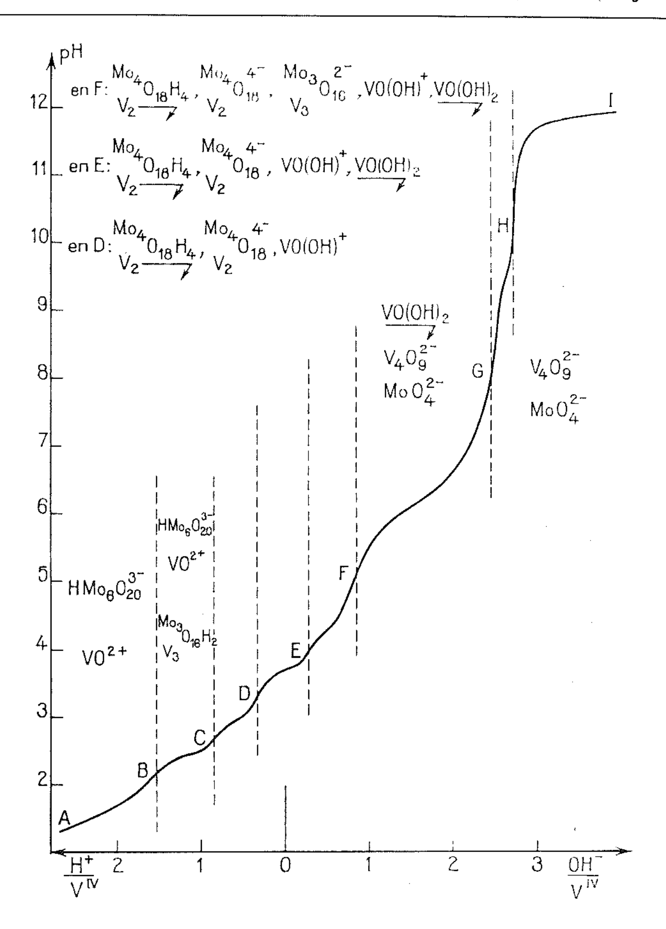
Nous décrivons ici le composé de rapport V/Mo = 1/1 dans lequel trois atomes de Mo^{VI} sont remplacés par trois atomes de V^{IV} : $\left[\begin{smallmatrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{smallmatrix} O_{16}\right]^{2-}$

C'est un composé de couleur rouge dont on obtient l'acide seul en solution dans un domaine de pH assez étroit, et qui donne facilement le composé de rapport V/Mo = 1/2 moins substitué : $\left[\begin{smallmatrix} Mo_4^{VI} \\ V_2^{IV} \end{smallmatrix} O_{18}\right]^{4-}$ si certaines conditions ne sont pas respectées.

Température. — 1/1 s'obtient à 0°C, une température supérieure entraîne systématiquement l'apparition de 1/2 (25°C), ou d'un mélange de 1/2 et 2/1 (60°C). Cependant si 1/1 est formé à 0°C l'équilibre étant atteint, en portant les solutions plusieurs jours à une température de 60°C il n'apparaît qu'une petite quantité de 1/2, l'espèce $\left[\begin{smallmatrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{smallmatrix}\right]$ reste stable.

Concentration. — A pH 2,6 et à 0°C, en maintenant un rapport V/Mo de 1, la proportion d'espèce formée atteint 76 % pour une concentration en V^{IV} et en Mo^{VI} de $7{,}5.10^{-2}$ M. Quand la concentration en réactifs croît, le pH restant constant, le pourcentage obtenu reste le même, mais en-dessous de $7{,}5.10^{-2}$ M et jusque vers 3.10^{-2} M il décroît.

De 3.10^{-2} à 3.10^{-3} M en V^{IV} et Mo^{VI} l'espèce 1/2 apparaît en solution, enfin en dessous de 3.10^{-3} M le composé bleu violet $\left[\begin{smallmatrix} Mo_4^{VI} \\ V_2^{IV} \end{smallmatrix} O_{18}\right]^{4-}$ est seul à se former.



pH. — Le dosage à 0°C d'un mélange de Mo^{VI} et V^{IV} dans les proportions stœchiométriques par HCl et NaOH à permis de déterminer le pH de formation de 1/1 qui est de 5. A ce pH 1/2 est encore présent, ce n'est qu'entre pH 2,2 et 2,7 que l'espèce 1/1 est seule à absorber. Il est à noter qu'à ces pH le composé n'est plus sous forme neutre mais sous forme acide en solution $\genfrac{}{}{0pt}{}{Mo_3^{VI}}{V_3^{IV}}O_{16}H_2$.

Cependant entre l'acide et les sels, il n'y a pas de modification notable du spectre d'absorption dans le visible; le maximum est à 500 nm et le coefficient d'absorption molaire est $k = 3\,150\ cm^{-1}.mole^{-1}.l$.

Comportement en milieu basique et en milieu acide. — Le titrage d'une solution 5.10^{-2} M en Mo^{VI} et 5.10^{-2} M en V^{IV} par HCl ou NaOH fournit la courbe (*fig.*) sur laquelle sont portées les différentes espèces présentes à chaque point équivalent.

Le comportement de 1/1 en milieu acide est fortement perturbé par la précipitation vers pH 3,15 du composé 1/2 sous forme acide $\genfrac{}{}{0pt}{}{Mo_4^{VI}}{V_2^{IV}}O_{18}H_4$ lequel repasse lentement en solution quand le pH augmente.

On assiste à pH 5 à la transformation partielle de 1/2 en 1/1.

$$3\left[\begin{matrix} Mo_4^{VI} \\ V_2^{IV} \end{matrix} O_{18}\right]^{-4} + 4\,OH^- \rightleftarrows 2\left[\begin{matrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{matrix} O_{16}\right]^{-2} + 6\,MoO_4^{=} + 2\,H_2O.$$

lequel se détruit vers pH 9 en donnant les ions $V_4O_9^{=}$ (hypovanadate) et $MoO_4^{=}$ (molybdate).

La destruction de l'espèce donne lieu aux réactions suivantes :

– à pH 2,2 :

$$2\left[\begin{matrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{matrix} O_{16}\right]^{2-} + 13\,H^+ \rightleftarrows [HMo_6O_{20}]^{3-} + 6\,VO^{2+} + 6\,H_2O;$$

– à pH 9 :

$$4\left[\begin{matrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{matrix} O_{16}\right]^{2-} + 22\,OH^- \rightleftarrows 12\,MoO_4^{=} + 3\,V_4O_9^{=} + 11\,H_2O.$$

Préparation des sels. — Il est à noter que l'acide $\begin{matrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{matrix} O_{16}H_2$ est très soluble. Les sels de cations minéraux lourds (K^+, Rb^+, Cs^+) n'ont pu être obtenus par contre le sel neutre et le sel acide du cation tétraméthylammonium $N^+(CH_3)_4$ s'obtiennent facilement.

– *sel neutre, à* pH 5. — La courbe précédente montre que l'espèce 1/2 est présente en solution et subsiste aussi sous forme de précipité. Pour éviter cette précipitation nous avons opéré à 60°C par mélange de 20 ml de Na_2MoO_4 1 M et 30 ml de $VOSO_4$ 1 M (soit un léger excès). Le pH est ajusté à 5 par addition de soude : 0,7 OH^-/V^{IV}. L'hydroxyde $VO(OH)_2$ précipite, il est séparé par filtration après quelques heures. On ajoute alors 10 g de $(CH_3)_4NBr$ en cristaux et le sel de 1/1 cristallise en une journée à température ambiante. Les cristaux de couleur brun noir sont lavés à l'eau distillée à l'éthanol et à l'éther puis séchés au dessiccateur sous vide jusqu'à poids constant.

– *sel acide, à* pH 2,6. — La préparation est faite à 0°C en mélangeant les mêmes quantités de réactifs que précédemment avec 1 OH^-/V. Les cristaux de $N(CH_3)_4Br$ sont introduits dès le départ. La cristallisation est immédiate. Le sel est filtré sur creuset filtrant lavé à l'eau distillée séché à éthanol et à l'éther puis dans un dessiccateur sous vide jusqu'à poids constant.

Analyse des sels. — Après mise en solution d'une quantité donnée de chaque sel et oxydation préalable à l'air de V^{IV} en V^V en milieu légèrement alcalin [6], le molybdène et le vanadium sont déterminés par dosage potentiométrique en milieu H_3PO_4 13 M, Fe^{2+} servant de réducteur [7]. L'ion $N^+(CH_3)_4$ est dosé par gravimétrie du tetraphenylborate de tétraméthylammonium et le nombre de molécules d'eau déterminé par différence.

Nous avons trouvé les résultats suivants pour deux préparations du sel neutre et une du sel acide.

	$V/N^+(CH_3)_4$	$Mo/N^+(CH_3)_4$	Mo/V
Sel neutre	1,35	1,43	1,066
	1,50	1,49	1,03
Sel acide	2,62	2,88	1,1

Si comme nous le pensons la molécule est hexacondensée les formules les plus simples seront :

Sel neutre : $\begin{matrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{matrix} O_{16}$ $[N(CH_3)_4]_2$, 8 H_2O.

Sel acide : $\begin{matrix} Mo_3^{VI} \\ V_3^{IV} \end{matrix} O_{16}$ $HN(CH_3)_4$, 17 H_2O.

(*) Séance du 17 novembre 1975.

(1) F. Chauveau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 834.
(2) S. Ostrowetsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1002.
(3) *Id.*, p. 1012 et 1018.
(4) G. Salamon-Bertho, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 1574.
(5) L. Ducret, *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 723.
(6) G. A. Dean et J. F. Herringshaw, *Talanta*, 10, 1963, p. 793.
(7) G. Gopala Rao et L. S. A. Dikshitulu, *Talanta*, 10, 1963, p. 1023.

U.E.R. de Sciences Fondamentales,
et Appliquées,
Laboratoire de Chimie VI,
Université d'Orléans,
Château de la Source,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les sulfates rhomboédriques* $AgM^{II}Cr(SO_4)_3$, $NaKM^{II}_2Cr_2(SO_4)_6$ *et* $AgKM^{II}_2Cr_2(SO_4)_6$, M^{II} : Mg, Mn, Co, Ni, Zn. Note (*) de M. **René Perret**, Mlle **Nadia Bartil** et Mme **Aline Thrierr-Sorel**, présentée par M. Louis Néel.

Les sulfates rhomboédriques $AgM^{II}Cr(SO_4)_3$, $NaKM^{II}_2Cr_2(SO_4)_6$ et $AgKM^{II}_2Cr_2(SO_4)_6$ ont été préparés par synthèse thermique. Leurs structures dérivent directement de la structure-type du sulfate ferrique : ce type structural se trouve conservé dans la mesure où les cations monovalents Na^+, K^+ et Ag^+ ont des dimensions inférieures à celles des sites d'accueil, vacants dans la maille de $Cr_2(SO_4)_3$, qu'ils peuvent ainsi occuper sans provoquer de distorsion de tout l'édifice cristallin.

Comme les composés de sodium précédemment décrits [(1), (2)], les sulfates triples d'argent-M^{II}-chrome (III) ont été préparés par synthèse thermique. Un mélange des sels simples, pris dans des proportions stœchiométriques, est finement broyé puis soigneusement déshydraté sous vide à 250°C pendant 2 h. Après un nouveau broyage, l'échantillon est maintenu à 350°C pendant plusieurs jours, en ampoules scellées sous vide.

Les diffractogrammes de poudre de ces composés montrent qu'ils sont tous isotypes et appartiennent à une même famille rhomboédrique, comprenant déjà les sulfates des métaux trivalents $M^{III}_2(SO_4)_3$—$R\bar{3}$; $Z = 2$ — (3) et les sulfates triples $NaM^{II}M^{III}(SO_4)_3$. Les pics de diffraction s'indexent dans le système hexagonal et leurs indices respectent la condition rhomboédrique. Comme dans le cas des composés de sodium, la raie (003) est en général absente; elle apparaît cependant dans quelques cas, avec une intensité très faible; sa présence permet toutefois de confirmer l'appartenance de ces composés au même groupe d'espace $R\bar{3}$.

Les valeurs affinées des paramètres sont groupées dans le tableau I; l'angle α demeure voisin de 55°; des mesures de densité confirment la présence de deux groupements formulaires ($Z = 2$) par maille rhomboédrique.

Les propriétés structurales du sulfate ferrique rhomboédrique (4), dont la maille contient deux cavités octoédriques vides, correspondant aux positions particulières 1 *b* et 1 *a*, permettent de proposer une filiation justifiant une conservation de l'arrangement structural

TABLEAU I

Paramètres cristallins ($R\bar{3}$)

	l (Å)	α	V (Å³)
Z = 2			
$NaMgCr(SO_4)_3$ (2)...	8,804	56°33′	444
$NaMnCr(SO_4)_3$ (2)...	8,988	54 30	448
$NaCoCr(SO_4)_3$ (2)...	8,831	55 36	437
$NaNiCr(SO_4)_3$ (2)...	8,783	56 03	435
$NaZnCr(SO_4)_3$ (2)...	8,833	55 47	440
$AgMgCr(SO_4)_3$......	8,864	55 54	446
$AgMnCr(SO_4)_3$......	9,028	54 24	453
$AgCoCr(SO_4)_3$......	8,896	55 04	441
$AgNiCr(SO_4)_3$......	8,841	55 18	435
$AgZnCr(SO_4)_3$......	8,884	55 03	439

	l (Å)	α	V (Å³)
Z = 1			
$NaKMg_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,955	54°49′	447
$NaKMn_2Cr_2(SO_4)_6$...	9,075	53 44	451
$NaKCo_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,939	54 21	439
$NaKNi_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,894	54 39	436
$NaKZn_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,943	54 13	438
$AgKMg_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,981	54 22	445
$AgKMn_2Cr_2(SO_4)_6$...	9,108	53 27	453
$AgKCo_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,976	54 04	441
$AgKNi_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,929	54 29	439
$AgKZn_2Cr_2(SO_4)_6$...	8,962	54 09	440
σ................	±0,005	± 06	±1

et semblable à celle envisagée dans le cas des sulfates triples de sodium : on passe du sulfate □ $Cr_2(SO_4)_3$ aux sulfates triples $AgM^{II}Cr(SO_4)_3$ par remplacement de □ et Cr^{3+} par Ag^+ et M^{2+}, dans la mesure où les ions introduits dans la structure ont des dimensions et des propriétés compatibles avec celles de l'édifice cristallin; il est donc possible de préciser les positions des atomes respectant la correspondance des deux mailles (tableau II).

TABLEAU II

$M_2^{III}(SO_4)_3$ R$\bar{3}$ − Z = 2	$NaM^{II}M^{III}(SO_4)_3$ R$\bar{3}$ − Z = 2	$NaKM_2^{II}(SO_4)_6$ R$\bar{3}$ − Z = 1
M^{III} : 1 site 2 *c*	M^{III} : 1 site 2 *c*	M^{III} : 1 site 2 *c*
1 site 2 *c*	M^{II} : 1 site 2 *c*	M^{II} : 1 site 2 *c*
□ : 1 site 1 *b*	Na : 1 site 1 *b*	Na : 1 site 1 *b*
1 site 1 *a*	1 site 1 *a*	K : 1 site 1 *a*

Les deux sites vacants dans la maille du sulfate ferrique ne sont toutefois pas équivalents; si le site 1 *b*, de dimensions 2,54 Å, peut accueillir les ions Na^+ (r = 0,58 Å) ou Ag^+ (r = 1,06 Å), le site 1 *a*, de dimensions supérieures (2,74 Å) devrait, sans distorsion structurale, pouvoir être occupé par un ion K^+ (r = 1,33 Å). Cette remarque nous a conduits à essayer de préparer les composés $NaKM_2^{II}Cr_2(SO_4)_6$ et $AgKM_2^{II}Cr_2(SO_4)_6$. Ils sont obtenus bien cristallisés, sans difficulté particulière, par synthèse thermique, en maintenant les échantillons des composés de sodium à 500°C et ceux d'argent à 350°C pendant plusieurs jours. Les diffractogrammes présentent une ressemblance très remarquable avec ceux des sulfates triples de sodium ou d'argent. Les valeurs affinées des paramètres sont rassemblées dans le tableau I; les mailles rhomboédriques de ces composés ne contiennent plus qu'un seul groupement formulaire.

Il est alors possible de compléter le tableau II, en précisant la filiation liant les trois types de composés.

En conclusion, cette étude a permis de retrouver l'existence de deux types de sites lacunaires existant dans les sulfates rhomboédriques $M_2^{III}(SO_4)_3$. De plus, l'introduction d'un ion K^+ dans un site 1 *b* n'apparaît pas possible sans une modification de l'édifice cristallin : les sulfates $KM^{II}Cr(SO_4)_3$ existent mais semblent avoir perdu la symétrie rhomboédrique.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) R. PERRET, R. MASSE, J. P. PETER et A. THRIERR-SOREL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 951.
(2) R. PERRET, A. THRIERR-SOREL, J. P. PETER et R. MASSE, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* (à paraître).
(3) J. TUDO, M. TUDO, R. JOLIBOIS et R. PERRET, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 489.
(4) R. MASSE, J.-C. GUITEL et R. PERRET, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 96, 1973, p. 346.

Laboratoire de Chimie des Matériaux,
Institut de Chimie,
Université de Constantine,
Algérie
et
Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Mirande,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de dipyranylidènes.* Note (*) de

M. **Claude Fabre**, Mmes **Rose Fugnitto** et **Helena Strzelecka**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction des sels de dyaril-2.6 pyrylium par le zinc dans l'acétonitrile conduit en une seule étape aux tétraaryl-2,2', 6,6' dipyranylidènes-4,4'.

Nous avons montré récemment que les complexes formés à partir du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et de dipyranylidènes du type **1** possèdent à l'état solide des propriétés électriques et magnétiques nouvelles pour des composés organiques : une conductivité élevée, une susceptibilité paramagnétique constante sur une large échelle de température ([1]).

Ar Ar NC CN Ar Ar NC CN
O O + → O ⊙ ⊕ O , ○
Ar 1 Ar NC CN Ar Ar NC — CN
(TCNQ)

Devant l'intérêt de ces complexes, nous avons été amenés à rechercher une voie d'accès aisée aux composés **1** car les synthèses actuellement connues sont longues et délicates [([2]), ([3])].

Pour ce, nous nous sommes intéressés à la réduction par le zinc des sels de pyrylium **2** qui conduit au dimère **4** *via* le radical **3** ainsi que l'ont décrit Krivun et coll. ([4]) lorsque Ar = C_6H_5 :

$$2\ \textbf{2}\ (ClO_4^-) \xrightarrow[-\frac{1}{2}Zn(ClO_4)_2]{Zn,\ CH_3CN} 2\ \textbf{3}\ (\cdot) \longrightarrow \textbf{4}$$

Par oxydation de **4**, il nous semblait alors aisé d'obtenir **1**. Nous avons effectué cette réaction et nous avons constaté, dans tous les cas envisagés, (Ar = C_6H_5, p−$C_6H_4CH_3$, p−$C_6H_4OCH_3$, thiényl-2) que ce n'est pas le dimère **4** qu'on isole mais *directement*

le dipyranylidène **1**. Sa formation est certainement due à une réaction d'oxydo-réduction qui peut être schématisée comme suit :

Ar Ar H O O H Ar + 4 Ar Ar Ar H O ⊕ O Ar 6 Ar ClO_4^- ⇄ 1 + $HClO_4$

+ ClO_4^- Ar O Ar 2 + Ar O Ar 5

Le passage du radical **3** en **4** est certainement, comme toutes les dimérisations radicalaires une réaction très rapide ([5]). En revanche, la formation de **3** à partir de **2** doit être plus lente, car le sel de pyrylium **2** ne disparaît entièrement qu'après 1 à 2 h (*voir* mode opératoire). Dans ces conditions, **4** se trouve en présence de **2**. Ce dernier étant un oxydant [([6]), ([7])] arrache l'ion hydrure de **4** pour conduire au sel **6** et au pyranne **5** [pour Ar = C_6H_5, le pyranne **5** *a* ([8]) a pu être mis en évidence dans le mélange réactionnel]. Toutefois, il n'est pas exclu que la transformation de **4** en **6** ait lieu par voie radicalaire : transfert d'un électron suivi par celui de $H^{\bullet}$.

Le sel **6** par déprotonation conduit au dipyranylidène **1**. L'équilibre **6** ⇄ **1** est déplacé à droite. En effet, nous avons montré que les composés **1** ne se protonnent pas en présence d'acides même très forts tel que $HClO_4$.

En conclusion, la réduction par le zinc de sels de pyrylium **2** portant en positions 2 et 6 des substituants aromatiques constitue une voie très simple d'accès aux dypyranylidènes **1**.

TABLEAU

Rendement en Ar Ar O O Ar 1 Ar

Ar	Rdt % (*)	F (°C)
(*a*) C_6H_5	75	323-325 [([2]), F 323]
(*b*) *p*-$C_6H_4CH_3$	54	351-355
(*c*) *p*-$C_6H_5OCH_3$ (**) ..	48	291-292 [([3]), F 271-272]
(*d*)	36	344-346

(*) Les rendements sont calculés selon la stœchiométrie suivante : 3 moles de sel de pyrylium **2** donnent une mole de dipyranylidène **1**. Nous n'avons pas cherché à connaître le rendement en pyranne **5**, celui-ci étant très instable en milieu acide ([9]).

(**) Chauffage au reflux pendant 2 h.

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — Le sel **2** (10^{-2} à 5.10^{-1} mole) dissous dans CH_3CN (20 à 100 ml) est porté à ébullition sous courant de N_2 pendant 1 h pour éliminer l'oxygène. Après refroidissement, un excès de zinc en poudre (1 à 2 g pour 10^{-2} mole de **2**) est ajouté. La réaction est exothermique. L'agitation est poursuivie (1 à 2 h). **1**, peu soluble dans CH_3CN (10^{-4} mole/l), ainsi que le zinc n'ayant pas réagi sont séparés par filtration des autres composants. Une extraction en continu dans le toluène à reflux permet de séparer **1** du zinc. Dans le tableau, nous avons précisé les rendements de cette réaction pour les différents sels **2**.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) J. ALIZON, J. GALLICE, H. ROBERT, G. DELPLANQUE, C. WEYL, C. FABRE et H. STRZELECKA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1975 (sous presse).

(2) S. HUNIG, B. J. GARNER, G. RUIDER et W. SCHENK, *Liebigs Ann. Chem.*, 1973, p. 1036 et références citées.

(3) M. A. ELKASCHEF et M. H. NOSSEIR, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4643.

(4) S. N. BARANOV, M. A. DUMBAI et S. W. KRIVUN, *Khim. Heter. Soëd.*, 1972, p. 1313.

(5) K. U. INGOLD, *Free Radicals*, 1 ed., J. K. Kochi, Wiley Interscience Publishers, 1973, p. 37.

(6) S. W. KRIVUN, O. F. ALFEROVA et S. V. SAYAPINA, *Russ. Chem. Rev.*, 43, 1974, p. 835.

(7) G. A. REYNOLDS et J. A. VAN ALLAN, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2736.

(8) H. M. WHITLOCK Jr et N. A. CARLSON, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2101.

(9) J. CARRETTO, *Thèse d'État*, Université Paris VI, 27 mai 1974, n° C.N.R.S. AO 9916 et références citées.

Groupe de Recherches n° 12, *C.N.R.S.*,
2 *à* 8, *rue Henry-Dunant*,
94320 *Thiais.*

CHIMIE BIOLOGIQUE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de la formation* in vivo *de l'époxy*-2.3 *squalène au cours de la maturation des fruits de l'olivier.* Note (*) de MM. **Charles Paquot** et **Habib Kallel,** présentée par M. Georges Champetier.

La fraction insaponifiable de sept échantillons d'huile provenant des fruits de l'Olivier en cours de maturation a été extraite et séparée en trois fractions. La fraction hydrocarbures polyéniques, très riche en squalène, contient, à côté de celui-ci, de l'époxy-2.3 squalène dont la teneur, non négligeable en début de maturation, decroît progressivement pour s'annuler chez le fruit presque mûr.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons examiné la composition en acides gras des huiles extraites des Olives de deux variétés (Aglandau et Salonenque) au fur et à mesure de leur maturation par l'analyse de sept prélèvements effectués de 15 jours en 15 jours (28/8/74 au 3/12/74).

Un aspect plus important est celui de l'évolution de la composition des constituants non glycéridiques de ces huiles, c'est-à-dire de ce que l'on désigne sous le nom d' « insaponifiable ».

Pour chacune de ces huiles l'insaponifiable est, d'abord concentré par extraction liquide-liquide selon une méthode que nous avons déjà décrite [([2]), ([3])], puis extrait selon une technique officielle ([4]) en utilisant l'hexane comme solvant.

L'insaponifiable ainsi obtenu est chromatographié en couche mince de silice, avec comme solvant de développement le mélange acétate d'éthyle/cyclohexane (15/85, V/V). Les trois bandes principales sont :

R_f = 0,89-0,90 : hydrocarbures polyèniques;

R_f = 0,38-0,45 : alcools terpéniques;

R_f = 0,28-0,29 : stérols.

La première bande, fraction hydrocarbures polyéniques, grattée, reprise par du chloroforme et centrifugée, a été analysée et dosée par chromatographie en phase gazeuse, avec comme phase stationnaire apolaire, soit SE 30, soit OV 17.

Pour les deux variétés, quatre pics sont nettement séparés; le pic 1 (dans l'ordre d'élution) représente entre 76 et 86 % de l'insaponifiable total, tandis que les pics 2, 3 et 4 ont une intensité décroissante avec le temps, et disparaissent vers le sixième ou le septième prélèvement. La figure 1 résume les résultats expérimentaux, les numéros des sept prélèvements étant portés en abscisses, et les pourcentages par rapport à l'insaponifiable total en ordonnées.

Par couplage chromatographie en phase gazeuse — spectrométrie de masse il a été possible de procéder à une analyse des constituants ainsi séparés, ceci par comparaison avec les spectres de masse de composés de référence.

Le pic 1 (pic moléculaire à m/e = 410) est celui du squalène. Il est d'ailleurs bien connu depuis Drummond ([5]) que ce composé est toujours présent dans l'insaponifiable de l'huile d'Olive, et qu'il en est le constituant majoritaire — alors que dans les autres huiles végétales extraites de graines ou fruits mûrs, lorsqu'il est mis en évidence, ce n'est qu'à de très faibles doses.

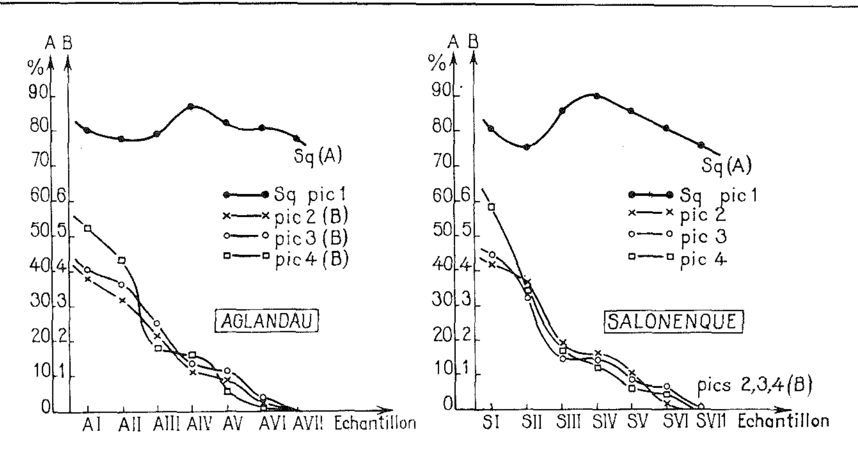


Fig. 1. — Variation du taux des hydrocarbures au cours de la lipogénèse.

Les spectres de masse correspondant aux pics 2 et 3 permettent de supposer que ceux-ci correspondent à des mélanges de composés ayant le squelette du squalène, mais comportant, soit 2 H en plus, soit 2 H en moins. Nous n'avons pas élucidé plus à fond leur structure.

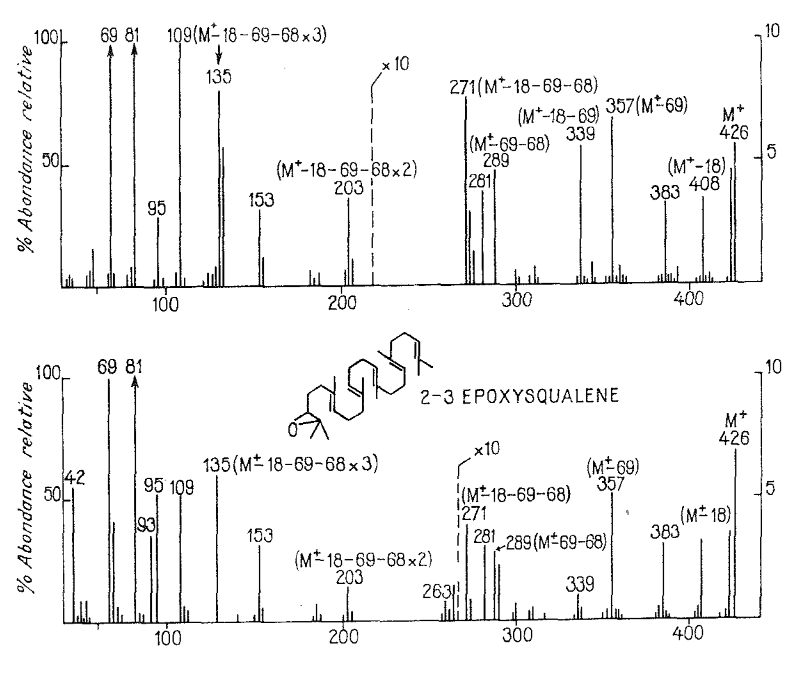


Fig. 2. — Spectres de masse.

En haut, Pic 4; *en bas*, époxy-2.3 squalène de référence.

Le composé correspondant au pic 4, dont en spectrométrie de masse le pic moléculaire est à $m/e = 426$, a pu être identifié à l'époxy-2.3 squalène ([10]). Ces deux spectres (pic 4 et référence) sont reproduits sur la figure 2. Dans ceux-ci les ions caractéristiques sont les ions :

$m/e = 408$, soit M^+-18 : départ d'une molécule d'eau H_2O (18);

$m/e = 383$, soit M^+-43 : départ d'un radical isopropyle $-CH(CH_3)_2$ (43);

$m/e = 357$, soit M^+-69 : départ d'un radical isoprène terminal

$$-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \ (69);$$

$m/e = 339$, soit M^+-18-69;

$m/e = 289$, soit M^+-69-68 : départ d'un radical isoprène intermédiaire

$$-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH- \ (68);$$

$m/e = 271$, soit M^+-18-69-68;

$m/e = 203$, soit M^+-18-69-68-68;

$m/e = 153$, soit M^+-69-68-68-68;

$m/e = 135$, soit M^+-18-69-68-68-68;

les ions $m/e = 109$ et $m/e = 81$ se retrouvent dans le spectre de masse du squalène.

Ceci montre sans ambiguïté que, dans l'insaponifiable de l'huile d'Olive, le squalène est présent tout au long de la lipogenèse, et à des teneurs très importantes et variant relativement peu par rapport à l'insaponifiable total – mais montre aussi que l'époxy-2.3 squalène est présent au début de cette lipogénèse dans des proportions non négligeables (5 à 6 % de l'insaponifiable total) et qu'il diminue progressivement au fur et à mesure de la maturation des fruits pour disparaître lorsque ceux-ci sont presque mûrs – ce qui explique pourquoi il n'avait jamais été mis en évidence jusqu'ici.

Or, dans le règne animal, van Tamelen et coll. ([6]) et Corey et coll. ([7]) ont montré simultanément que l'époxy-2.3 squalène était l'intermédiaire immédiat après le squalène dans le processus de cyclisation de celui-ci en lanostérol dans le foie de Rat. Dans le règne végétal Rees et coll. ([8]) ont pu cycliser cet époxy-2.3 squalène dans un homogénat de feuilles de Haricot, tandis que Hentz et Benveniste ([9]) l'ont mentionné dans des feuilles de Tabac cultivées *in vitro*.

Mais jusqu'à présent l'époxy-2.3 squalène n'avait jamais été mis en évidence dans des études *in vivo* de graines ou de fruits oléagineux. Il est remarquable de noter que ce composé n'existe en proportion sensible que dans les phases initiales de la maturation des Olives, et qu'il disparaît ensuite.

Ayant démontré sa présence au début de la lipogenèse de l'Olive, nous étudierons ultérieurement son devenir.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

([1]) C. Paquot et H. Kallel, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 137.

(2) H. KALLEL et C. PAQUOT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1524.

(3) H. KALLEL, *Rev. franç. Corps Gras*, 22, 1975 p. 269.

(4) U.I.C.P.A., *Méthodes d'analyse unifiées des matières grasses et des savons. Méthode* II.D.5., 5e édition. Butterworth, London, 1964.

(5) J. DRUMMOND et coll., *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 456.

(6) E. VAN TAMELEN, J. WILIETT, R. CLAYTON et K. LORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4752.

(7) E. COREY, W. RUSSEY et ORTITZ DE MONTELLANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4750.

(8) H. REES, L. GOAD et T. GOODWIN, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 723.

(9) R. HENTZ et P. BENVENISTE, *Phytochem.*, 7, 1968, p. 757.

(10) MM. Ourisson et Anding, de l'Université Louis-Pasteur, à Strasbourg, nous ont communiqué le spectre de référence de l'époxy-2.3 squalène.

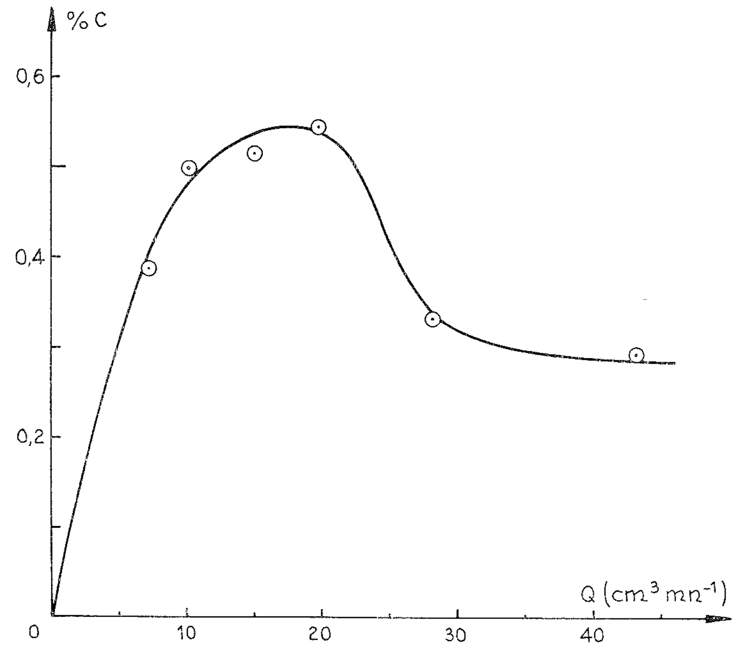
C.N.R.S.,
2, *rue Henry-Dunant*,
94320 *Thiais*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de la formation du coke dans la conversion du toluène sur alumine.* Note (*) de MM. **Adbelhalim Miloudi**, **Daniel Duprez** et **Jack Bastick**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation du coke dans la conversion du toluène sur alumine est suivie à 600°C dans un réacteur à lit fixe. Le dépôt de coke, qui présente un maximum en fonction du débit de réactif, se forme essentiellement à l'entrée du lit de catalyseur. Il s'ensuit que la production de benzène, liée à celle du coke, est indépendante de la masse de catalyseur dès que celle-ci atteint une certaine valeur. La formation du dépôt suit la loi $\% C = kt^n$ analogue à celle que l'on observe avec des silice-alumines.

Depuis la mise en œuvre des procédés catalytiques notamment dans l'industrie pétrolière, il est apparu que le phénomène d'encrassement des catalyseurs constituait un inconvénient majeur dans les réactions de craquage et de déshydrogénation [(1), (2)]. Ce phénomène est dû à un dépôt polymérisé carboné que l'on désigne généralement sous le nom de « Coke ».



Cinétique de la formation du coke en fonction du débit de gaz vecteur (hélium) : 150 mg d'alumine, temps de travail 1 h.

Dans la conversion du toluène sur alumine (3), la formation du coke a une double influence sur la réaction puisqu'elle est responsable de la désactivation du catalyseur mais que, par ailleurs, elle permet la formation préférentielle de benzène à tout instant de la

réaction. Pour cette raison, nous nous proposons d'étudier la cinétique de l'encrassement du catalyseur lors de la conversion du toluène.

La réaction est conduite en lit fixe sous courant d'hélium à 600°C dans un appareil décrit précédemment ([3]). Dans tous les essais, la pression partielle du toluène est de 35 mmHg; on suit l'activité du catalyseur au cours du temps de travail puis on dose la teneur en carbone de l'échantillon. Cette analyse est effectuée par combustion dans un analyseur Hermann-Moritz couplé à un chromatographe permettant la détermination précise de faibles quantités de dioxyde de carbone (0,01 à quelques pour-cent pour un échantillon de 100 mg en moyenne).

On détermine la variation du pourcentage de carbone déposé sur le catalyseur en fonction du débit Q de gaz vecteur, de la masse *m* de catalyseur et du temps de réaction *t*. Ce travail est conduit sur l'alumine « A Pechiney » dont les caractéristiques sont les suivantes : S_{BET} 345 $m^2 g^{-1}$, rayon moyen des micropores 21 Å, impuretés minérales en parties par million : Na 4 450, Fe 140, Si 110.

(*a*) Influence du débit de gaz vecteur. — Le pourcentage de carbone déposé est déterminé après 60 mn de réaction sur des échantillons de 150 mg d'alumine. Nous avons fait varier le débit dans le domaine 5-45 $cm^3.mn^{-1}$ (750 mmHg 20°C). Les résultats obtenus (*fig.*) montrent l'existence vers 18 $cm^3.mn^{-1}$ d'un maximum pour le dépôt de carbone.

Ce résultat a été observé également dans le craquage de l'hexadécane sur silice-alumine par Eberly et coll. ([4]) qui le relient à la non-uniformité du dépôt de coke dans le lit de catalyseur. Eberly et coll. déterminent d'ailleurs les courbes % C *vs* hauteur du lit d'après leurs courbes expérimentales % C *vs* débit en leur attribuant une forme analytique dont les paramètres sont optimisés numériquement. D'une manière générale, il ne semble pas que l'influence du débit soit due à des effets diffusionnels [([4]) et ([5])].

(*b*) Influence de la masse de l'échantillon. — Les analyses faites avec différentes masses de catalyseur permettent d'accéder à la répartition du carbone déposé dans le lit. On observe (tableau) que quelle que soit la hauteur de ce lit, après 1 h de réaction, la quasi-totalité du carbone est localisée dans une tranche de très faible épaisseur située en tête du lit.

Tableau

Masse d'alumine (mg)	47	104	149	203	303
Masse de coke (mg)	0,59	0,62	0,62	0,83	0,80

Si l'on considère par exemple l'essai conduit sur 303 mg d'alumine, ce qui correspond à une hauteur de lit de 27 mm, la dernière moitié de celui-ci ne contient pratiquement pas de carbone et 72 % du coke est déposé dans 1/6 de la hauteur totale du lit.

Il convient de relier ce résultat à la diminution apparente de l'activité observée lorsque la masse du catalyseur augmente : la quantité de benzène produite est quasiment indépendante de la masse d'alumine. Il semble donc que seule une partie du lit du catalyseur participe à la réaction conduisant au benzène.

La production du coke est rapidement inhibée dans les premières tranches du lit : cette inhibition n'est évidemment pas due à une variation de la concentration du toluène qui reste pratiquement constante dans tout le lit, mais plus probablement à l'apparition d'un

produit inhibiteur qui pourrait être l'hydrogène résultant de la formation du coke. D'ailleurs, si l'on substitue l'hydrogène à l'hélium comme gaz vecteur on observe simultanément une diminution notable des quantités de coke déposées et de benzène formé.

Ceci confirme qu'en régime stationnaire, la formation du benzène est liée directement à celle du coke.

(*c*) INFLUENCE DU TEMPS DE TRAVAIL. — La réaction a été conduite, sur des échantillons différents de même masse, pendant un temps t variable. On constate que la quantité de coke déposée augmente avec le temps selon une loi de la forme :

(1) $$\%C = kt^n.$$

Ainsi pour un débit d'hélium de 15 $cm^3.mn^{-1}$ et des échantillons de 150 mg correspondant à un VVH de 1,1 (volume de toluène liquide passant par unité de volume de lit de catalyseur et par heure), on obtient : $k = 0{,}52 \pm 0{,}01$ si t est exprimé en heures et $n = 0{,}84 \pm 0{,}04$.

L'évolution du pourcentage de carbone suit donc la loi (1) proposée initialement par Voorhies ([6]). L'exposant « n » étant inférieur à 1, la croissance du dépôt de carbone se ralentit progressivement, ce qui semble bien confirmer qu'il existe une réaction conduisant au coke indépendamment de la formation du benzène ainsi que nous l'avons déjà avancé. Remarquons que sur une silice-alumine, Eberly et coll. ([4]) obtiennent des valeurs de n sensiblement identiques (n # 0,78 pour un VVH de 1,1). Seule, la valeur du coefficient k diffère notablement : elle est beaucoup plus élevée pour une silice-alumine : $k = 3{,}90$ (avec t en heures) au lieu de 0,52 pour une alumine.

CONCLUSION. — Dans la conversion du toluène sur alumine, la formation du coke est très inégalement répartie dans le lit du catalyseur : la quasi totalité du dépôt se situe à l'entrée du lit. La production de benzène qui est liée au dépôt de coke, est pratiquement indépendante de la masse de catalyseur lorsqu'elle atteint une certaine valeur. Sur l'alumine, la formation du coke est nettement moins importante que sur silice-alumine, bien que la loi cinétique suivie soit analogue pour les deux types de catalyseurs.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

([1]) J. E. GERMAIN, *Chim. ind. Génie chim.*, 81, 1959, p. 129.
([2]) J. B. BUTT, *Adv. in Chem. Series*, 109, 1972, p. 259.
([3]) D. DUPREZ, *Thèse*, Nancy, 1975.
([4]) P. E. EBERLY Jr., C. N. KIMBERLIN Jr., W. H. MILLER et H. V. DRUSHEL, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel*, 5, 1966, p. 193.
([5]) Y. OZAWA et K. B. BISCHOFF, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel*, 7, 1968, p. 67 et 72.
([6]) A. VOORHIES Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1945, p. 318.

Laboratoire de Physicochimie industrielle,
E.N.S.I.C.,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre volumes libres et conductivités des solutions aqueuses d'électrolytes.* Note (*) de Mme **Sylviane Bourreau**, M. **Gbénou Chede**, Mme **Irène Guillaume** et M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'expression théorique du coefficient d'auto-diffusion d'un liquide pur au moyen de son volume libre ([1]) s'applique, avec des retouches appropriées ([2]) au coefficient d'inter-diffusion d'un électrolyte en solution aqueuse. Par la relation de Nernst, l'on passe à la conductivité, d'où l'on peut donc réciproquement déduire le volume libre de la solution envisagée. L'accord expérimental est satisfaisant aux concentrations peu élevées.

Contrairement aux cas de l'auto-diffusion ([1]) et de la viscosité ([2]), l'analyse cinétique de l'inter-diffusion, déjà difficile en phase gazeuse ([3]), a suscité des solutions parfois contradictoires [([4]), ([5]), ([6])], dont le contrôle expérimental est imprécis. *A fortiori* en est-il de même pour l'inter-diffusion en phase liquide, comme en témoigne la multiplicité-même des théories proposées [([7]), ([8]), ([9])].

Ne recherchant que des corrélations, il nous a dès alors paru que, compte tenu conjointement de leur solvatation et de l'association moléculaire du solvant, la diffusion des électrolytes en solution aqueuse pouvait, en première approximation, être assimilée à un processus auto-diffusionnel : comparable à un traceur, un couple d'ions hydratés se déplace, en effet, macroscopiquement dans un milieu somme-toute assez semblable à celui qui le constitue. L'expression que nous avons précédemment justifiée pour l'auto-diffusion des liquides non-électrolytes ([1]) :

$$(1)\qquad D^* = \frac{1}{\pi\sigma^2 n}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3}$$

($\pi = 3{,}14,\ldots$; σ = diam moléc.; n = densité moléc.; k = constante de Boltzmann; T = température Kelvin; m = masse moléculaire; v_l = volume molaire; v_f = volume libre molaire) s'appliquerait donc à la diffusion des électrolytes en solution aqueuse, en considérant n comme la densité moléculaire *totale*, σ et m comme respectivement le diamètre moléculaire *moyen* et la masse moléculaire *moyenne*, pondérés selon les fractions molaires effectives du solvant, du cation et de l'anion ([2]). Comme il s'agit cependant d'une diffusion *électrochimique*, combinant les effets de gradients de potentiels chimique et électrique (ce qui implique, en particulier, la progression simultanée de quantités équivalentes de cation et d'anion), il convient *pour les électrolytes* 1-1 de doubler la valeur (1) du coefficient d'auto-diffusion d'un non-électrolyte. Désignant par ρ, la masse volumique; N_A, le nombre d'Avogadro; $\bar{\sigma}$, le diamètre moléculaire moyen; $\overline{M}$, la masse molaire moyenne, on obtient

$$(2)\qquad D = \frac{2}{\pi\bar{\sigma}^2 N_A \rho}\sqrt{\frac{\overline{M}RT}{\pi}}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3}.$$

Il est commode d'évaluer les paramètres en C.G.S. k/mole, à l'exception de $\bar{\sigma}$ noté $(\mathring{\bar{\sigma}})$, plus aisément exprimable en angströms; d'où en $cm^2.s^{-1}$:

$$(3)\qquad D = \frac{2{,}719.10^{-5}\sqrt{\overline{M}T}}{\rho(\mathring{\bar{\sigma}})^2}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3}.$$

Le tableau I compare aux D expérimentaux ([10]) de quelques électrolytes 1-1, en solution aqueuse de molarité 1 à 25°C, les D théoriques selon (3); les $(\mathring{\sigma})$ sont tirés de données cristallographiques et les v_f de mesures de vitesse du son ([2]). La dernière colonne indique, inversement, les v_f déduits de (3) au moyen des D expérimentaux. Bien que d'ordres de grandeurs convenables, les valeurs théoriques sont toujours moindres que les valeurs expérimentales.

TABLEAU I

Comparaison des coefficients de diffusion et des volumes libres molaires expérimentaux et théoriques pour quelques électrolytes 1-1 *aqueux*

(T = 298 K; C = 1 mol.l^{-1})

Électrolyte	ρ (g.cm^{-3})	$(\mathring{\sigma})$ (Å)	$\overline{M}$ (g.mol^{-1})	v_l (cm^3.mol^{-1})	$v_{f\,(son)}$ (cm^3.mol^{-1})	$10^5\,D_{theo}$ (cm^2.s^{-1})	$10^5\,D_{exp}$ (cm^2.s^{-1})	$v_{f\,(D)}$ (cm^3.mol^{-1})
NaCl...	1,028	2,78	18,40	17,90	0,37	1,32	1,48	0,23
NaBr...	1,053	2,79	19,16	18,20	0,39	1,38	1,60	0,24
KCl....	1,031	2,79	18,72	18,16	0,38	1,36	1,89	0,27
KBr....	1,072	2,82	19,51	17,82	0,38	1,32	1,98	0,26

Par ailleurs, la relation de Nernst ([11]), s'écrivant pour les électrolytes 1-1 :

$$\text{(4)}\qquad D = \frac{2RT}{F^2}\,\frac{\Lambda_+\,\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{2RT}{F^2}\,t_+\,t_-\,\Lambda$$

(F = 1 Faraday; Λ = conductivité équivalente totale; Λ_+ et t_+ = conductivité équivalente et nombre de transport cationiques; Λ_- et t_- = conductivité équivalente et nombre de transport anioniques) permet de rattacher la conductivité au volume libre molaire : combinant (2) et (4), l'on obtient en effet :

$$\text{(5)}\qquad \Lambda = \frac{F^2}{\pi\rho\,\bar{\sigma}^2\,N_A\,t_+\,t_-}\sqrt{\frac{\overline{M}}{\pi RT}}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3}$$

Il est commode d'utiliser le système électromagnétique C.G.S. k/mole où F = 9 652 u.é.m.équiv^{-1} : pour avoir Λ en Ω^{-1} cm^2.équiv^{-1}, l'on multipliera la valeur trouvée par 10^9. Il vient ainsi :

$$\text{(6)}\qquad (\Lambda_{ptq}) = \frac{3{,}049.10^4}{(\mathring{\sigma})^2\rho\,t_+t_-}\sqrt{\frac{\overline{M}}{T}}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3}.$$

Au moyen d'un conductimètre W.B.R. de construction « Wissenschafflich Technische Werkstatten », alimenté à la fréquence 1 000 Hz, la thermotatisation de la cellule étant assurée par un ultra-cryostat « U K 15 D Messgerate Werk Lauda », l'un de nous ([12]), sortant du domaine des conditions déjà explorées, a mesuré, à des températures s'échelonnant de —20 à +40°C, les conductivités, en solutions aqueuse ou méthanolique, de divers électrolytes 1-1, à des molarités comprises entre 0,1 et la saturation. Réservant à une publication ultérieure l'interprétation de l'influence de la température, nous ne comparerons ici à leurs valeurs théoriques que les conductivités expérimentales et les volumes libres issus d'autres méthodes de certains électrolytes 1-1 dissous dans l'eau

TABLEAU II

Comparaison des conductivités équivalentes et des volumes libres molaires expérimentaux et théoriques pour quelques électrolytes 1-1 *aqueux*
(T = 298 K; C = 1 mol.l^{-1})

Électrolyte	t_+	ρ (g.cm^{-3})	($\mathring{\sigma}$) (Å)	$\overline{M}$ (g.mol^{-1})	v_l (cm^3.mol^{-1})	$v_{f\,(son)}$ (cm^3.mol^{-1})	Λ_{theo} (Ω^{-1}.cm^2.équiv^{-1})	Λ_{exp} (Ω^{-1}.cm^2.équiv^{-1})	$v_{f\,(\Lambda)}$ (cm^3.mol^{-1})	$v_{f\,(\eta)}$ (cm^3.mol^{-1})
NaOH.......	0,20	1,043	2,75	18,07	17,33	0,36	155,2	180,5	0,41	0,41
NaBr........	0,39	1,053	2,79	19,16	18,20	0,39	108,3	87,5	0,33	0,42
KCl.........	0,49	1,031	2,79	18,72	18,16	0,38	99,3	105,0	0,39	0,45
KBr.........	0,48	1,072	2,82	19,51	17,82	0,38	99,4	115,8	0,43	0,46

TABLEAU III

Comparaison des conductivités équivalentes et des volumes libres molaires expérimentaux et théoriques pour KCl *en solution aqueuse à* 25°C (t_+ = 0,49)

c (mol.l^{-1})	ρ (g.cm^{-3})	($\mathring{\sigma}$) (Å)	$\overline{M}$ (g.mol^{-1})	v_l (cm^3.mol^{-1})	$v_{f\,(son)}$ (cm^3.mol^{-1})	Λ_{theo} (Ω^{-1}.cm^2.équiv^{-1})	Λ_{exp} (Ω^{-1}.cm^2.équiv^{-1})	$v_{f\,(\Lambda)}$ (cm^3.mol^{-1})	$v_{f\,(\eta)}$ (cm^3.mol^{-1})
0,20	1,010	2,76	18,14	17,96	0,43	121,7	124,3	0,43	–
0,60	1,020	2,77	18,42	18,06	0,41	113,6	106,5	0,39	–
1,00	1,031	2,79	18,72	18,16	0,38	101,0	105,0	0,39	0,45
2,00	1,067	2,80	19,44	18,22	0,33	83,1	198,8	0,73	0,43
3,02	1,103	2,82	20,14	18,26	0,29	73,6	277,5	1,08	0,42

à 25°C. Notons que, bases et acides forts exceptés, les nombres de transport influent peu, une valeur médiane $t_{\pm} = 0{,}5$ n'impliquant ordinairement que des écarts minimes.

Le tableau II rend compte des différences entre électrolytes de concentration uniforme 1 mol.l^{-1}.

Le tableau III rend compte, sur un même électrolyte (KCl), de l'influence de la concentration. L'accord est médiocre aux molarités élevées; en outre, tandis que le volume libre issu d'autres méthodes diminue régulièrement quand la concentration croît, celui tiré de la conductivité passe par un minimum vers 1 mol.l^{-1} et tend ensuite vers une valeur environ triple. Parallèlement, tandis que la conductivité expérimentale équivalentepas se par un minimum vers 1 mol.l^{-1}, la conductivité équivalente calculée décroît régulièrement quand la molarité s'élève. Le modèle suggéré ne convient donc plus aux fortes concentrations, le solvant disponible s'agrégeant alors quasi totalement aux ions dissous.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) G. Chede, I. Guillaume et G. Valensi, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 703.
(2) G. Chede, I. Guillaume et G. Valensi, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 801.
(3) J. R. Partington, *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, Longmans, London, I, 1949, p. 900.
(4) J. Maxwell, *Phil. Mag.*, 20, 1860, p. 21; 35, 1868, p. 129 et 185; *Phil. Trans.*, 157, 1867, p. 49.
(5) H. Cross, *Ann. der Phys.*, 40, 1890, p. 424.
(6) S. Chapman, *Phil. Mag.*, 5, 1928, p. 630.
(7) H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 283.
(8) H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 331.
(9) S. Chandrasekhar, *Rev. Modern Phys.*, 15, 1943, p. 1.
(10) R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co, Cleveland, 51, 1970, p. F 47.
(11) W. Nernst, *Chimie générale*, trad. française, Hermann, Paris, I, 1922, p. 506.
(12) S. Bourreau, *Thèse de 3e Cycle*, n° 519, Poitiers, 1974, p. 32.

Laboratoire de Thermodynamique chimique
et Électrochimie,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'intensité dépolarisée diffusée par des solutions salines aqueuses.* Note (*) de MM. **Claude Clément** et **Othman Bouloussa**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On montre que l'intensité diffusée par une solution aqueuse saline diluée (électrolyte 1/1) est essentiellement due au solvant et au cation hydraté.

L'analyse conformationnelle des têtes polaires des phospholipides en solution aqueuse est en cours au laboratoire [1]. La diffusion Rayleigh dépolarisée s'est révélée une bonne technique d'analyse conformationnelle en milieu aqueux [[2], [3]]; or les têtes polaires phospholipidiques des membranes biologiques baignent dans l'eau [4]. Avant d'aborder leur analyse conformationnelle [5], il est nécessaire de déterminer la contribution de ces composés à l'intensité diffusée dépolarisée d'une solution aqueuse : celle des cations minéraux, toujours présents dans les milieux biologiques, des ammoniums quaternaires et du phosphate qui constituent des groupes ioniques essentiels de ces têtes polaires.

C'est pourquoi nous avons commencé cette étude en mesurant l'intensité dépolarisée diffusée par des solutions de ces divers ions, en fonction de leur concentration. Les mesures ont été faites à l'aide du gammadiffusomètre [6], appareil de mesure directe de la diffusion Rayleigh dépolarisée et version améliorée d'un appareil plus ancien [7].

Les valeurs d'intensité dépolarisée diffusée i sont obtenues dans les conditions habituelles : on mesure le rapport i/i_0; i_0 est l'intensité dépolarisée diffusée par le cyclohexane utilisé comme liquide de référence : $i_0 = 18{,}3.10^{-8}\ \text{cm}^{-1}$ [8]. Les mesures sont effectuées avec la longueur d'onde 5 460 Å (raie verte du mercure) à la température de 25°C.

Les difficultés inhérentes à l'étude des solutions aqueuses résident dans les difficultés d'élimination des particules solides en suspension. Nous utilisons systématiquement la filtration et, suivant les solutés, les filtres sont : soit des membranes en acétate de cellulose de porosité 100 mμ, la filtration étant effectuée sous légère pression de gaz inerte, soit des pastilles de verre fritté G 7, porosité 0,4 mμ, utilisées lorsque la stabilité chimique de la membrane ne paraît pas suffisante eu égard au pH de la solution.

Les milieux salins sont en général favorables à la prolifération de micro-organismes et dans ces conditions le dépoussiérage obtenu ne se conserve pas dans le temps. Un moyen de lutte efficace consiste à introduire dans le solvant de l'azoture de sodium NaN_3 à raison d'environ $10^{-3}\ \text{M.l}^{-1}$ [9]. A ces concentrations, nous avons vérifié que l'on ne perturbe pas l'intensité dépolarisée diffusée par l'eau pure, aux erreurs d'expérience près.

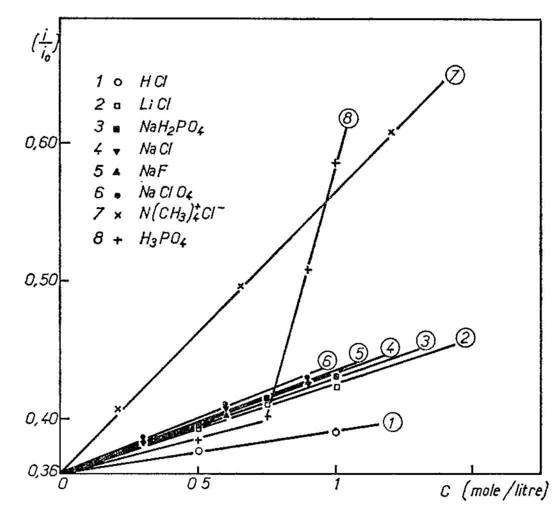
L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur la figure 1 où sont portées les valeurs de i/i_0 en fonction de la concentration en sel. Elles sont connues en moyenne à 0,005 près.

Cette figure suggère les remarques suivantes :

1° Malgré leur symétrie sphérique les cations Na^+, Li^+ et les anions Cl^- et F^- apportent globalement une contribution à l'intensité diffusée dépolarisée, ou anisotrope, de la solution. On sait que c'est aussi en modifiant la structuration locale de l'eau liquide qu'ils interviennent ainsi [10]. Leur manteau d'hydratation joue évidemment un rôle prépondérant [10].

2° L'intensité dépolarisée diffusée par une solution saline, constituée de cations et d'anions simples, est cependant relativement faible (par comparaison une solution aqueuse molaire de glycine ou de glycylglycine conduit à un rapport $i/i_0 = 0{,}95$ et $i/i_0 = 1{,}42$ respectivement) [(3), (11)].

3° Quel que soit l'anion, les solutions de sels de sodium diffusent pratiquement la même intensité (courbes 3 à 6).



Variations de (i/i_0) des solutions aqueuses en fonction de la concentration en soluté. $(i/i_0)^{H_2O} \sim 0{,}360 \pm 0{,}004$.

La contribution de l'anion Cl^- (qui se retrouve dans la plupart des liquides entourant la membrane biologique : plasma, cytoplasme, etc.) est faible, sinon nulle, à cause de sa symétrie sphérique et de sa faible hydratation (10 c) (12). La variation de l'intensité dépolarisée diffusée avec la concentration peut donc être considérée comme essentiellement due à la présence des cations et de leurs manteaux d'hydratation.

4° Bien que le cation Li^+ affecte plus fortement la structuration de l'eau que Na^+ (12), il n'y a pratiquement pas d'écart entre les valeurs obtenues pour les sels de lithium et de sodium. Ceci nous permet de considérer que la diffusion du seul solvant est la même quel que soit le cation dissous, à concentration donnée.

5° Le tétraméthylammonium, cation volumineux et peut-être déformable, contribue fortement à l'intensité dépolarisée diffusée. En plus de son effet sur la structure de l'eau, il pourrait avoir une contribution intrinsèque, analogue à celle de molécules de symétrie également tétraédrique ($i_{CCl_4}/i_0 = 1{,}125$).

6° L'intensité dépolarisée diffusée par le proton hydraté (HCl) est nettement plus faible que celle des cations alcalins. On voit ainsi que son effet sur la structuration de l'eau est plus faible, ou tout au moins différent.

7° L'acide phosphorique a un comportement particulier dans ce même domaine de concentration. L'intensité dépolarisée diffusée en solution aqueuse de faible concentration est faible, comparable à celle de l'acide chlorhydrique. Puis elle croît brusquement à partir

de 0,75 mole/l. Il n'est pas possible de donner une explication à ce simple résultat. Mais il suggère soit une modification importante du comportement des espèces diffusantes à cette concentration, soit à un chargement global de structuration de l'eau.

En conclusion, l'intensité dépolarisée diffusée par ces solutions est essentiellement représentée par la somme des intensités diffusées respectivement par le cation hydraté et par le solvant.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) H. Richard et C. Lussan, *Comptes rendus,* 276, série C, 1973, p. 1345; H. Richard, J. Duffourcq et C. Lussan, *F.E.B.S. Letters* 1974, 45, p. 136.

(2) M. Avignon, C. Garrigou-Lagrange et P. Bothorel, *Biopolymers* 12, 1973, p. 1651.

(3) C. Destrade et C. Clément, *Comptes rendus,* 278, série C, 1974, p. 733.

(4) P. Bothorel et C. Lussan, *Comptes rendus,* 266, série D, 1968, p. 2492; C. Lussan et P. Bothorel, *Comptes rendus,* 268, série D, 1969, p. 1118; 269, série D, 1969, p. 792; P. Bothorel et C. Lussan, *Comptes rendus,* 271, série D, 1970, p 680.

(5) G. Fourche et C. Clément (à paraître).

(6) Brevet C.N.R.S., France, n° 102 348, 1967.

(7) J. J. Piaud, *J. Chim. Phys.,* 1962, p. 215.

(8) P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.,* 10, 1972, p. 1453.

(9) M. Avignon, Communication privée.

(10) (*a*) R. Lochet, *Thèse,* Bordeaux, 1951, n° 51; (*b*) H. R. Craig et S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.,* 4, 1965, p. 997; (*c*) R. A. Horne, *Water and Aqueous Solutions,* Wiley, N. Y., 1972; (*d*) J. L. Kavanau, *Structure and Function in Biological Membranes,* Holden Day, London, 1965.

(11) C. Destrade, *Thèse,* Bordeaux, n° C.N.R.S. A.O.5482, 1973.

(12) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolytes Solutions,* Butterworth, London, 1959.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Complexes de Meisenheimer : Étude cinétique de l'attaque du méthanol sur le dinitro*-4.6 *méthoxy*-7 *benzofurazane*. Note (*) de MM. **Alain-Pierre Chatrousse** et **François Terrier**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude cinétique a permis de déterminer en solution méthanolique les paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs à la formation et à la décomposition du complexe de Meisenheimer **4** dérivé du dinitro-4.6-méthoxy-7 benzofurazane **3**. Ce complexe **4** est pratiquement totalement formé dans le méthanol pur et les résultats montrent qu'aux pH inférieurs à 8,5, sa formation résulte essentiellement de l'attaque de **3** par les molécules de méthanol elles-mêmes. **4** est en outre le complexe le plus stable qui ait jamais été identifié dans le méthanol.

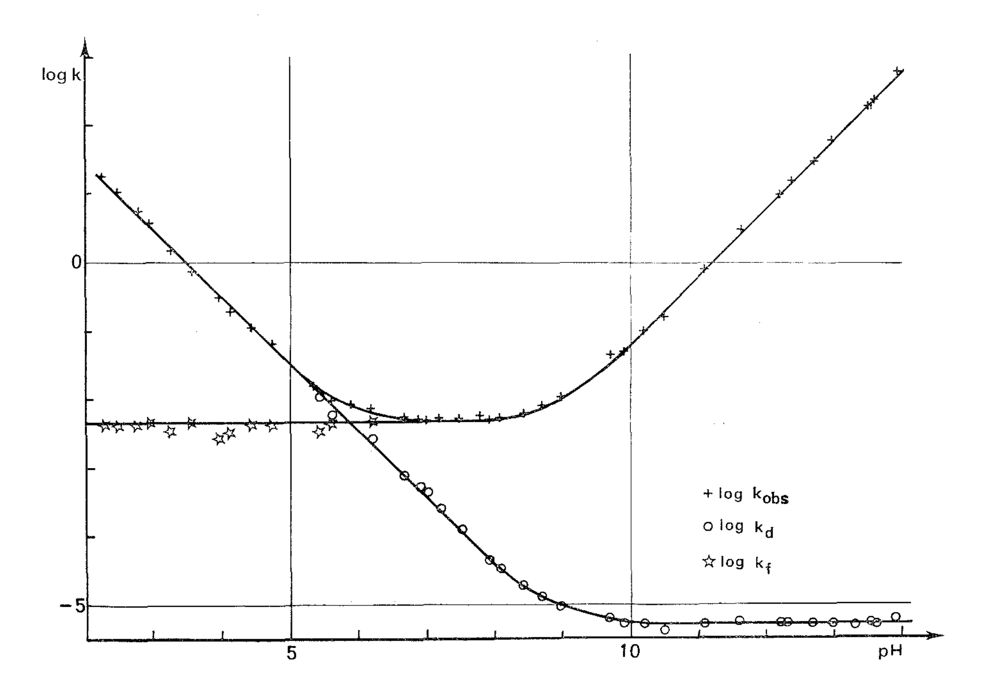
Le puissant caractère électroattracteur du noyau furazane a été mis en évidence lors de l'étude de nombreuses réactions de substitution nucléophile. Les chloro-4 (ou -5) nitro-5 (ou -4) benzofurazanes réagissent ainsi avec les ions CH_3O^- avec une vitesse plus comparable à celle du trinitro-2.4.6 chlorobenzène qu'à celle des dinitro-2.4 ou -2.6 chlorobenzènes correspondants [(1),(2)]. La situation est analogue si la comparaison se situe au niveau de la stabilité des complexes de Meisenheimer. Les complexes **1** et **2** résultant de l'interaction des ions CH_3O^- avec les nitro-4 et méthoxy-4 nitro-7 benzofurazanes [(3), (4)] ont une stabilité plus proche de celle des complexes correspondants dérivés du trinitro-1.3.5 benzène et du trinitro-2.4.6 anisole (5) que de celle des complexes dérivés du dinitro-1.3 benzène et du dinitro-2.4 anisole (5). Compte tenu de ces résultats, on pouvait donc s'attendre à ce que le passage de ces mononitrobenzofurazanes à leurs homologues dinitrés conduise à des complexes d'une stabilité thermodynamique encore inégalée. Nous rapportons ci-dessous les résultats relatifs au dinitro-4.6 méthoxy-7 benzofurazane **3** dont la sensibilité à l'attaque des nucléophiles est telle qu'il peut réagir directement avec le méthanol pour donner naissance au complexe gem-diméthoxylé **4**.

La formation de **4** (λ_{max} = 450 nm, ε = 27 500 $M^{-1}.cm^{-1}$) est pratiquement totale dans le méthanol. Nous avons donc étudié spectrophotométriquement la cinétique de sa formation et de sa décomposition entre pH 2,25 et 14 en utilisant soit des solutions métha-

noliques diluées d'acide benzènesulfonique ou de méthoxyde de potassium, soit des solutions tamponnées que nous avons étalonnées à l'aide d'une électrode à hydrogène. La force ionique des solutions a été maintenue constante et égale à 2.10^{-2} M en ajoutant du bromure de sodium. Compte tenu de la concentration de substrat nécessaire aux mesures spectrophotométriques ($\simeq 3.10^{-5}$ M), toutes les cinétiques ont été effectuées dans des

conditions pseudomonomoléculaires. Les variations en fonction du pH de la constante de vitesse apparente k_{obs} relative à l'apparition ou à la disparition du complexe **4** à 20°C sont illustrées sur le diagramme bilogarithmique de la figure. Dans le cas des cinétiques effectuées dans des solutions tamponnées, une certaine catalyse des réactions a été observée; une extrapolation des résultats à concentration de tampon nulle s'est alors avérée nécessaire pour obtenir k_{obs}.

Le profil de pH obtenu peut être exploité suivant une méthode que nous avons déjà décrite [6]. La constante de vitesse k_{obs} est en effet la somme des constantes de vitesse du



pseudopremier ordre k_f et k_d relatives respectivement à la formation et à la décomposition de **4**. Ces constantes peuvent être calculées pour chaque valeur de pH à l'aide des équations (1) et (2) [7], où a_{H^+} représente l'activité du proton solvaté dans la solution considérée et $a_{H^+_{1/2}}$ l'activité

(1) $$k_d = \frac{k_{obs}}{1+(a_{H^+_{1/2}}/a_{H^+})}.$$

(2) $$k_f = \frac{k_{obs}}{1+(a_{H^+}/a_{H^+_{1/2}})}.$$

du proton solvaté dans la solution où le complexe **4** est à demi-formé. Cette dernière valeur a été déterminée directement à partir des variations avec le pH de la densité optique mesurée à l'équilibre à 450 nm. La valeur du $pH_{1/2}$ ainsi obtenue s'identifie d'ailleurs au pK_a relatif à la formation de **4** dans le méthanol à $\mu = 2.10^{-2}$ M : $pK_a = pH_{1/2} = 5{,}93$.

Les variations de k_f et k_d en fonction du pH sont indiquées sur la figure. Ces profils de pH sont compatibles avec les équations (3) et (4) (K_s est le produit ionique du méthanol et $\gamma_\pm$ le coefficient d'activité moyen) et donc avec le schéma général (5) où les molécules de méthanol rentrent en compétition avec les ions CH_3O^- pour réagir avec **3** et donner **4** et où ce complexe peut se décomposer directement ou sous l'action des ions H^+.

(3)
$$\begin{cases} k_f = k_1^{CH_3OH} + k_2 [CH_3O^-] = k_1^{CH_3OH} + \dfrac{k_2 K_s}{a_{H^+} \cdot \gamma_\pm} \\ (K_s = 10^{-16,86} \text{ à } 20^\circ C, \ \gamma_\pm = 0,56 \text{ a } 20^\circ C), \end{cases}$$

(4)
$$k_d = k_{-1} [H^+] + k_{-2} = \frac{k_{-1} a_{H^+}}{\gamma_\pm} + k_{-2},$$

(5)
$$\begin{cases} \mathbf{3} + CH_3OH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1^{CH_3OH}}{\rightleftarrows}} \mathbf{4} + H^+, \\ \mathbf{3} + CH_3O^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathbf{4}. \end{cases}$$

Les diverses constantes de vitesse peuvent être facilement déterminées à partir des plateaux et des droites de pente + ou −1 observées dans les profils de pH de k_d et k_f. Les valeurs obtenues sont les suivantes dans le milieu considéré ($\mu = 2.10^{-2}$ M) :

$$k_1^{CH_3OH} = 4,46.10^{-3}\,s^{-1}, \qquad k_{-1} = 1\,780\,M^{-1}.s^{-1},$$
$$k_2 = 2,52.10^5\,M^{-1}.s^{-1}, \qquad k_{-2} = 4,9.10^{-6}\,s^{-1}.$$

Compte tenu de ces valeurs, la constante de vitesse expérimentale k_{obs} s'identifie à k_f dès que le pH atteint 6,5. Le plateau observé entre pH 6,5 et 8,5 reflète donc la formation de **4** par attaque de la molécule **3** par les molécules de méthanol elles-mêmes. Ce résultat est particulièrement important car, à notre connaissance, cette réaction est la première où le méthanol se comporte comme un nucléophile assez puissant pour réagir avec un hydrocarbure polynitroaromatique et donner naissance à un complexe de Meisenheimer. Au-dessus de pH 8,5, les ions CH_3O^- commencent à participer à la formation de **4**, cette réaction devenant prédominante au-dessus de pH 9,5. Au-dessous de pH 5,5, on observe la décomposition du complexe suivant la réaction $\mathbf{4} + H^+ \rightarrow \mathbf{3}$ et k_{obs} s'identifie alors à k_d.

Le fait que le méthanol soit capable de réagir directement avec **3** pour donner le complexe **4** témoigne du pouvoir extrêmement électroattracteur du noyau furazane. Le complexe **4** est d'ailleurs le complexe de Meisenheimer le plus stable qui ait jamais été identifié. Sa stabilité est en effet environ 10^4 fois plus élevée que celle du complexe gem diméthoxylé dérivé du dinitro-2.4 méthoxy-5 sélénophène qui était le complexe le plus stable connu jusqu'à ce jour ([6]). Elle est, en outre, trois fois plus élevée que celle du complexe méthoxylé du dinitro-4.6 benzofuroxanne (pK_a = 6,46), que nous étudions actuellement au laboratoire ([4]).

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) D. Dal Monte, E. Sandri, L. Di Nunno, S. Florio et P. E. Todesco, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 2209.

(2) J. J. K. Boulton et P. Kirby, *Chem. Commun.*, 1970, p. 1618.

(3) L. Di Nunno, S. Florio et P. E. Todesco, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1975, p. 1469.

(4) F. Terrier, F. Millot et A. P. Chatrousse, Résultats non publiés.

(5) M. J. Strauss, *Chem. Rev.*, 70, 1970, p. 667.

(6) F. Terrier, A. P. Chatrousse, C. Paulmier et R. Schaal, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 2911.

(7) Tous les détails du calcul conduisant à ces équations sont données dans la référence (6).

Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05

et

Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Etude d'une réaction chimique périodique, multistationnarité et transitions.* Note (*) de MM. **Patrick de Kepper**, **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Institut et Mme **Annie Rossi**.

La réaction oscillante de Briggs et Rauscher en réacteur à flux présente des phénomènes de multistationnarité. On produit des transitions *forcées* entre états stationnaires stables et on détermine expérimentalement les lignes-seuils séparant les domaines attracteurs des états stables. Une interprétation des phénomènes de double oscillation se produisant dans certains systèmes chimiques est proposée.

Nous avons décrit récemment un réacteur particulièrement adapté à l'étude systématique des réactions chimiques périodiques (1). Il a permis d'établir le diagramme des états (2). L'étude de leur stabilité et des transitions entre états fait l'objet de cette Note.

La réaction étudiée (3) se produit entre les espèces chimiques H_2O_2, KIO_3, $CH_2(COOH)_2$, $MnSO_4$ et $HClO_4$ dans un réacteur ouvert (1). Les contraintes (2) (concentrations des

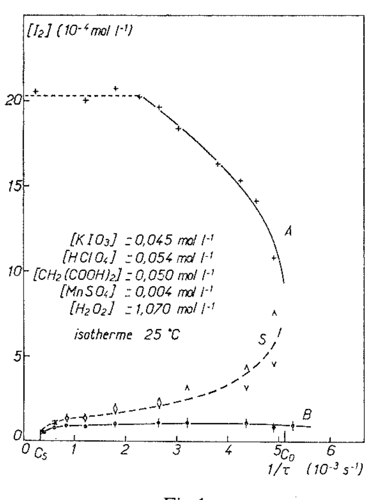


Fig. 1

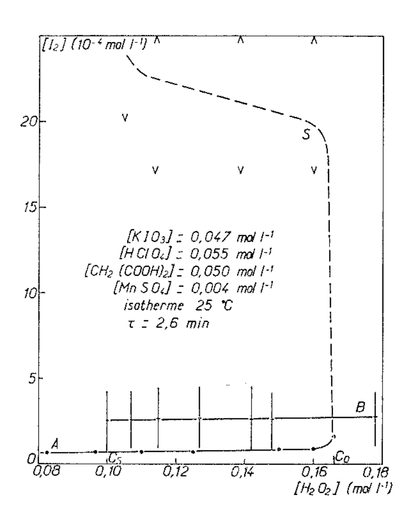


Fig. 2

produits entrants, temps de renouvellement, température et pression) sont maintenues constantes à l'exception d'une d'entre elles, C. La réponse (2) du système est la concentration de l'iode mesurée spectroscopiquement.

1. Multistationnarité. — Le système étant dans un état oscillant entretenu (1), l'observateur fait décroître (*fig.* 1, 2 et 4) ou croître (*fig.* 3) la contrainte C avec une vitesse faible devant le temps de relaxation du système. Pour une valeur critique C_s de la contrainte, le système cesse d'osciller et la concentration moyenne de l'iode varie brutalement. Le système atteint un état stationnaire non oscillant. Inversons alors le sens de la variation de la contrainte C; le système reste dans cet état non oscillant jusqu'à ce que la contrainte ait atteint une valeur critique C_0 ($C_0 \neq C_s$), pour laquelle les oscillations reprennent

spontanément alors que la concentration moyenne de l'iode présente une discontinuité. On peut à nouveau faire décroître ou croître la contrainte C et le système reste oscillant tant que la contrainte n'atteint pas la valeur C_s.

La transition spontanée entre les états oscillants et non oscillants ne se produit que pour deux valeurs caractéristiques, C_0 et C_s, de la contrainte. En effet, pour toute valeur de la contrainte comprise entre C_0 et C_s, le système est dans l'un des deux états stables oscillant ou non oscillant. Il s'agit donc d'un système bistable, le passage d'un état à l'autre, par variation de la contrainte, n'étant pas renversable mais présentant une hystérèse.

Pour une valeur de la contrainte comprise entre C_0 et C_s on peut faire transiter le système d'un état stationnaire à l'autre par une *perturbation* : addition rapide, par l'observateur,

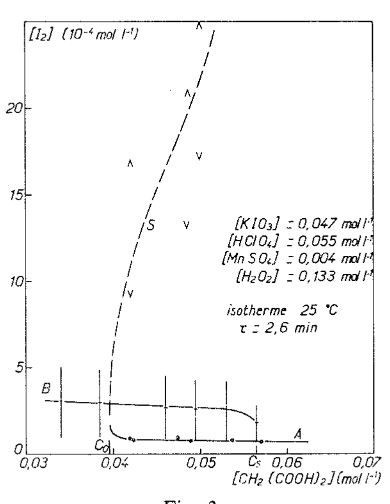


Fig. 3

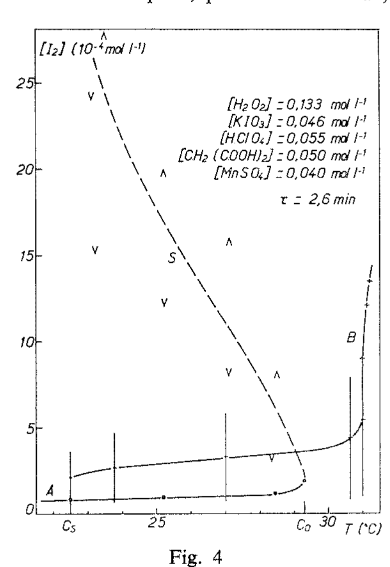


Fig. 4

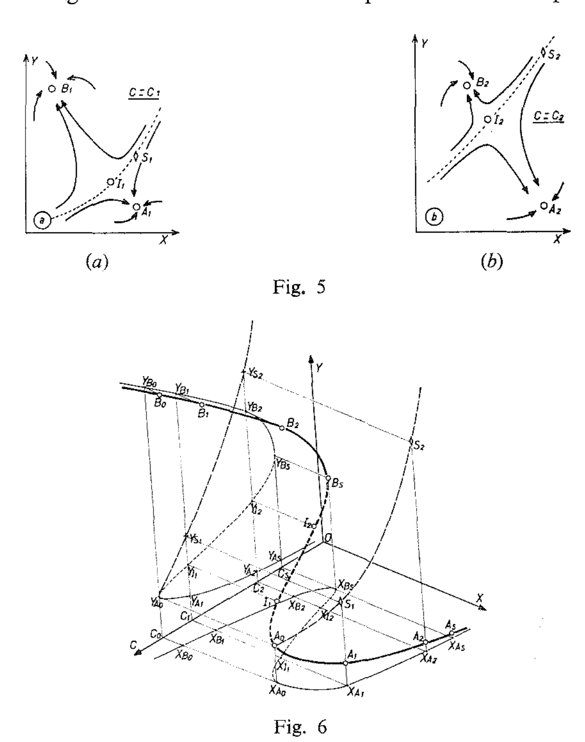
d'une espèce chimique intermédiaire (ici l'iode), entraînant une brusque variation de la concentration en iode du système. Si après la perturbation, le système, momentanément écarté de son état stationnaire, revient à son état initial, la perturbation est dite régressive et notée « V »; si pour une perturbation plus importante le système bascule sur l'autre état stationnaire, la perturbation est dite non régressive et notée « Λ » (*fig.* 1, 2, 3 et 4). Entre ces deux cas, déterminés pour diverses valeurs de la contrainte C, il existe une ligne de perturbation seuil, (tracée en tirets), matérialisant la frontière entre les perturbations régressives et les perturbations non régressives.

II. Résultats expérimentaux. — La figure 1 représente l'évolution d'un système bistable en fonction de l'inverse du temps de renouvellement τ du réacteur, quantité proportionnelle à son débit volumique. Dans ce cas $C_0 = 1/\tau_0 = 5{,}1 . 10^{-3}\, s^{-1}$ et $C_s = 0{,}3 . 10^{-3} s^{-1}$. Le lieu des états stationnaires non oscillant A, correspondant à une forte concentration de l'iode, est interrompu lorsque cette dernière est supérieure à $20 . 10^{-4}$ m.l^{-1}, valeur pour laquelle l'iode précipite.

La courbe B représente le lieu du deuxième état stationnaire stable en fonction de la contrainte C. Cet état est oscillant entretenu (l'amplitude des oscillations étant indiquée par un tiret vertical) jusqu'à une valeur $C = 1/\tau \simeq 1{,}1 . 10^{-3}\, s^{-1}$ en dessous de laquelle

il fait place à un état oscillant amorti [1]. Entre la branche des états oscillants et la branche des états non oscillants, la ligne seuil S rassemble les valeurs des perturbations minimales induisant des transitions *forcées* des états B aux états A.

Il est possible de faire des transitions *forcées* inverses par extraction de l'iode de la solution en injectant quelques centimètres cubes de benzène dans le réacteur; le benzène remonte à la surface du mélange réactionnel et est ainsi rapidement éliminé par le trop plein du



(*a*) (*b*)

Fig. 5

Fig. 6

réacteur en entraînant l'iode, ce qui a pour effet de faire passer le système des états non oscillants A aux états oscillants B.

Les figures 2, 3 et 4 représentent l'évolution d'un système bistable admettant un état non oscillant A et un état oscillant B lorsque la contrainte variable C est successivement la concentration initiale de

$$[H_2O_2] (C_0 = [H_2O_2]_0 = 0{,}166 \text{ mol.l}^{-1};\ C_s = [H_2O_2]_s = 0{,}100 \text{ mol.l}^{-1}) \quad (\textit{fig. } 2),$$

de

$$CH_2(COOH)_2 (C_0 = [CH_2(COOH)_2]_0 = 0{,}039 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$C_s = [CH_2(COOH)_2]_s = 0{,}056 \text{ mol.l}^{-1}) \quad (\textit{fig. } 3),$$

et la température

$$(C_0 = T_0 = 29{,}3°C;\ C_s = T_s = 22{,}5°C) \quad (\textit{fig. } 4).$$

Notons, pour y revenir plus tard, qu'à 31°C existe une transition d'un autre type, d'un état oscillant à un état non oscillant.

Les lignes des seuils correspondent à des concentrations d'iode qui peuvent être supérieures (*fig.* 2, 3 et 4) à celles des deux états stationnaires; leur signification est précisée au paragraphe III.

Dans ces trois dernières expériences, il est possible de faire une transition inverse : c'est-à-dire de passer de l'état oscillant à l'état non oscillant correspondant, par addition d'ions Cl^- (de l'ordre de 10^{-2} mol.l^{-1}); en absence de toute autre perturbation et pour C compris entre C_0 et C_s le système reste alors indéfiniment dans ce dernier état bien que le réacteur soit constamment alimenté.

III. VALEURS SEUILS ET ÉTATS INSTABLES. — Des systèmes ayant des états stationnaires multiples sont interprétables par des schémas réactionnels [([4]), ([5]), ([6])]. La résolution des équations cinétiques donne les états stationnaires et les trajectoires par élimination du temps. Un cas simple est celui où le schéma réactionnel imaginé conduit à trois états stationnaires, deux stables A_j et B_j et un instable I_j (ce dernier étant inaccessible à l'expé-

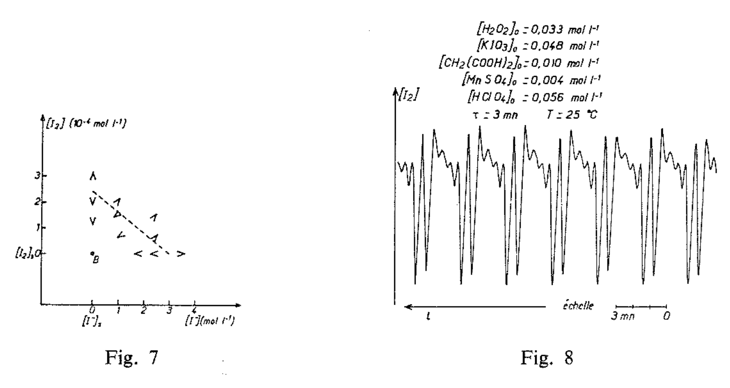


Fig. 7 Fig. 8

Fig. 7. — Les conditions expérimentales sont celles de la figure 1 pour $1/\tau = 3{,}8.10^{-3}\ s^{-1}$; l'origine des perturbations en I_2, I^- est l'état oscillant entretenu B.

rience). Pour un ensemble de contraintes données C_j, les trois états stationnaires sont représentés par trois points dans l'espace des réponses.

Imaginons un schéma réactionnel où deux espèces intermédiaires, X et Y seulement interviennent au cours de la réaction.

La figure 5 *a* représente dans l'espace des réponses X, Y les états stationnaires A_1, B_1, I_1, pour un ensemble donné de contraintes C_1. Suivant son état initial [X] [Y], le système décrit des trajectoires qui aboutissent soit à l'état stationnaire stable A_1, soit à l'état stationnaire stable B_1. Le plan XY est ainsi divisé en deux domaines attracteurs de A_1 et de B_1 par une ligne de partage des trajectoires (en pointillés) passant nécessairement par I_1.

Une perturbation de l'état A_1, par addition de Y, laisse [X] pratiquement inchangé si elle a lieu dans un temps inférieur au temps de relaxation du système, et l'entraîne sur une trajectoire qui, suivant l'amplitude de la perturbation, aboutit en A_1 ou B_1. Il existe une perturbation minimale Y_m (S_1) au-delà de laquelle le système suit des trajectoires aboutissant à B_1. Toute perturbation d'amplitude inférieure à Y_m est régressive et inversement. La figure 5 *b* est analogue à la figure 5 *a* pour un autre ensemble de contraintes C_2.

Le cas simple choisi précédemment ne peut illustrer complètement la réaction étudiée ici qui fait intervenir plus de deux espèces intermédiaires, puisqu'elle peut présenter des états oscillants [7]. Cependant on peut tracer, expérimentalement, dans la portion de l'espace des réponses constituée par le plan $[I_2]$, $[I^-]$, la frontière séparant les domaines attracteurs de A et de B. C'est ce qu'illustre la figure 7 : suivant la composition de la perturbation par un mélange iode-iodure, le système, initialement dans l'état oscillant B, revient vers B ou transite vers l'état non oscillant A. On peut également tracer expérimentalement les courbes $Y = f(C)$ représentant une réponse Y en fonction d'une contrainte C, toutes les autres contraintes étant maintenues constantes. Les figures 1, 2, 3 et 4 sont des exemples de telles courbes.

La figure 6 schématise, en fonction d'une contrainte C (toutes les autres contraintes étant maintenues constantes), l'évolution d'un système à deux espèces chimiques intermédiaires X, Y. La courbe gauche est le lieu des points A_J et B_J (traits pleins) et I_J (tirets). Elle ressemble à un Z déformé qui se projette sous forme d'un Z sur les plans XC et YC;

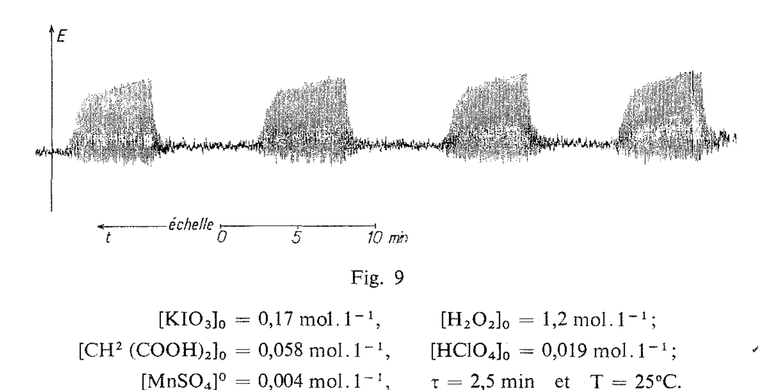


Fig. 9

$[KIO_3]_0 = 0{,}17$ mol.l^{-1}, $[H_2O_2]_0 = 1{,}2$ mol.l^{-1};
$[CH^2(COOH)_2]_0 = 0{,}058$ mol.l^{-1}, $[HClO_4]_0 = 0{,}019$ mol.l^{-1};
$[MnSO_4]^0 = 0{,}004$ mol.l^{-1}, $\tau = 2{,}5$ min et $T = 25°C$.

cette forme est celle, bien connue, calculée à partir de schémas réactionnels conduisant à trois états stationnaires, dont deux stables [(4), (5), (6)]. Pour une valeur C_1 de la contrainte comprise entre C_0 et C_s, le système possède deux états stationnaires stables A_1 (X_{A_1}, Y_{A_1}) et B_1 (X_{B_1}, Y_{B_1}) et un état stationnaire instable I_1 (X_{I_1}, Y_{I_1}) situés dans un plan parallèle à OXY passant par C_1 (*fig.* 5 *a*). S_1 (X_{A_1}, Y_{S_1}) représente la valeur-seuil de la perturbation par l'espèce intermédiaire Y, qui engendre une transition *forcée* de l'état A_1 à l'état B_1. En général, ce point S_1 se distingue nettement du point I_1, $X_{A_1} \neq X_{I_1}$ et $Y_{S_1} \neq Y_{I_1}$. De même, pour une valeur C_2 de la contrainte, on obtient une transition *forcée* de l'état A_2 (X_{A_2}, Y_{A_2}) à l'état B_2 (X_{B_2}, Y_{B_2}) au moyen d'une perturbation $[Y]$ supérieure au seuil S_2 (X_{A_2}, Y_{S_2}) l'état instable correspondant étant I_2 (X_{I_2}, Y_{I_2}) (*fig.* 5 *b*).

La courbe $S_j = f(C_j)$ est la ligne-seuil séparant les domaines d'attraction des deux états stables A_j et B_j lorsque la perturbation induisant la transition est faite par addition de Y (§ I). Cette ligne-seuil tend vers le lieu des états instables quand C tend vers C_0, et le rejoint d'ailleurs en A_0. Pour $C > C_0$ seul l'état B subsiste. Quand C décroît et tend vers C_s il est difficile de prédire le comportement de la ligne-seuil; toutefois, pour $C < C_s$ quelle que soit sa taille, la perturbation est régressive car seul l'état A existe alors. Remarquons que cette ligne-seuil ne correspond qu'aux transitions forcées effectuées à partir des états A vers les états B; elle ne se confond absolument pas avec la ligne des seuils des

transitions forcées inverses effectuées par décroissance de Y des états B aux états A, car dans le cas général les états stationnaires stables sont tels que $X_A \neq X_B$.

IV. SYSTÈMES A DOUBLES OSCILLATIONS. — Observons la figure 2 et supposons que la contrainte C précédemment contrôlée par l'observateur soit maintenant une espèce chimique intermédiaire dont la concentration décroît spontanément lorsque le système occupe les états B, et croît lorsqu'il occupe les états A ([5]).

Il en résulte pour $C = C_0$ et $C = C_s$ une transition spontanée entre les états A et B, et B et A qui, en régime permanent, se reproduit périodiquement à la fréquence ν_H. Une analyse de ce phénomène typiquement non linéaire, par une méthode de superposition, est exclue. Cependant, si ν_H est petit devant la fréquence des états oscillants B, la courbe représentant une réponse en fonction du temps, par exemple le potentiel électrique E [([1]), ([2])] (*fig.* 9) ou la concentration de I_2 (*fig.* 8) peut présenter une double oscillation : l'une d'entre elles de fréquence ν_H correspond au parcours du véritable cycle limite qu'est la boucle d'hystérèse, l'autre, pseudo périodique, car la fréquence de l'état oscillant B dépend de la valeur C périodiquement variable.

Il existe deux grands types de transitions entre les états oscillants entretenus et les états non oscillants : celles qui sont renversables pour une valeur donnée des contraintes, c'est le cas de la transition pour $1/\tau = 1{,}1 . 10^{-3}\ s^{-1}$ de la figure 1 courbe B, et T = 31°C, courbe B de la figure 4, et celles qui, au contraire, présentent une hystérèse en fonction de la contrainte, c'est le cas le plus spécifiquement étudié sur les figures 2, 3, 4. On peut distinguer dans la première catégorie plusieurs classes de transitions se produisant à la surface du volume des contraintes ([2]), d'après la variation de l'amplitude de l'oscillation de la réponse et sa valeur à l'état stationnaire non oscillant. Une étude systématique de ces classes de transition est en cours. Elle ouvre la voie à une meilleure compréhension des phénomènes d'excitabilité également observables dans ce système.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

([1]) A. PACAULT, P. DE KEPPER et P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 157; A. PACAULT, P. DE KEPPER et P. HANUSSE, *Proceedings of the 25th International Meeting of the Société de Chimie physique*, 1974, p. 50.

([2]) A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE et A. ROSSI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

([3]) T. S. BRIGGS et W. C. RAUSCHER, *J. Chem. Ed.*, 50, n° 7, 1973, p. 496.

([4]) B. B. EDELSTEIN, *J. Theor. Biol.*, 29, 1970, p. 57.

([5]) J. BOISSONADE, *J. Chimie Physique* (à paraître).

([6]) C. VIDAL, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 523-526.

([7]) P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1245; P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973.

([8]) P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1245; P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 263; P. HANUSSE et A. PACAULT, *Proceedings of the 25th International Meeting of the Société de Chimie physique*, 1974, p. 68.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Pile de mesure à deux électrodes ponctuelles situées, sans cloisonnement, sur la même face d'un électrolyte solide.* Note (*) de

MM. **Gérard Lefebvre**, **Jean-Pierre Hilger** et **Jean Hertz**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le potentiel redox d'une demi-pile constituée d'une électrode métallique ponctuelle en contact avec un électrolyte solide est un potentiel micro-local. C'est pourquoi une pile de mesure peut être constituée de deux électrodes ponctuelles situées sur la même face de l'électrolyte solide sans aucun cloisonnement entre elles.

On établit simultanément les équilibres redox à la pointe des deux électrodes en les polarisant positivement par rapport à un générateur d'ions O^{--}. On vérifie la justesse de la méthode sur l'équilibre connu Cu, Cu_2O | ZrO_2 | Ni, NiO.

L'existence d'un potentiel local au voisinage d'une électrode métallique acérée, en contact avec un électrolyte solide, dans une atmosphère gazeuse, a été mise en évidence par Fabry, Kleitz et Deportes [1] qui, les premiers, ont utilisé cette méthode pour mesurer les activités oxygène d'équilibre redox métal-oxyde. Dans leur dispositif [1] l'électrode ponctuelle, placée sur la face supérieure d'une plaquette de zircone est opposée à une

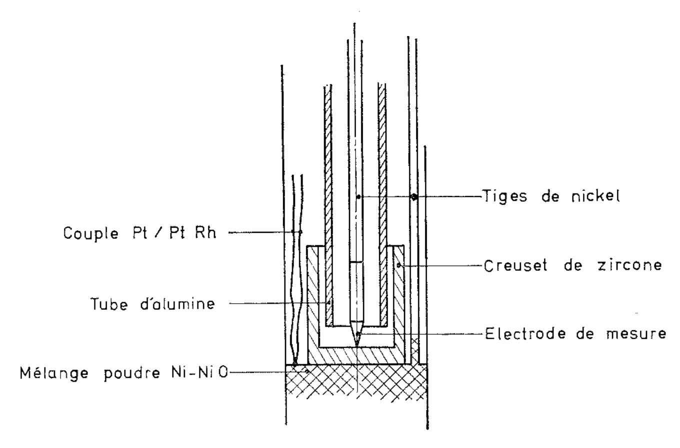


Fig. 1. — Pile de mesure à une électrode ponctuelle utilisée précédemment. L'électrode de référence, Ni, NiO couvre la face inférieure du creuset.

large électrode au platine-oxygène située sur la face inférieure. Les deux faces de la zircone occupent des compartiments totalement isolés pour les flux gazeux et les activités oxygène.

Dans une communication précédente [2] nous avons décrit un autre dispositif dans lequel les deux compartiments ne sont plus isolés de façon étanche. Considérant que le potentiel d'équilibre métal-oxyde peut s'établir transitoirement à l'extrême pointe de l'électrode dans un large domaine de pressions oxygène de l'atmosphère avoisinante, nous avions placé la pointe métallique au fond d'un creuset de zircone dont la base reposait sur une large électrode de référence constituée d'un mélange de poudres Ni-NiO (*fig.* 1).

Ainsi l'électrode ponctuelle était balayée par un gaz neutre (argon) ayant subi dans une pompe électrochimique en zircone un appauvrissement en oxygène, tandis que

l'électrode de référence était tamponnée par l'équilibre redox Ni-NiO. Dans un travail précédent ([3]) nous avons mesuré par cette méthode les enthalpies libres d'oxydation du cuivre et du cobalt.

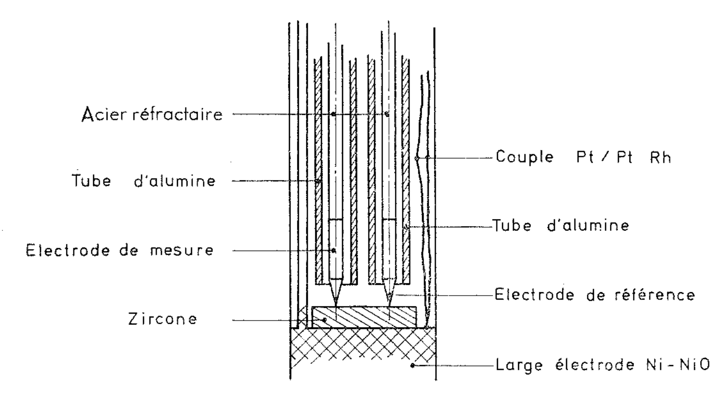


Fig. 2. — Pile de mesure à deux électrodes ponctuelles situées sans cloisonnement sur la même face d'une plaquette de zircone. L'électrode inférieure à large surface sert de générateur d'ions O^{--} pour l'établissement des équilibres redox. Elle est mise hors de circuit pendant la mesure.

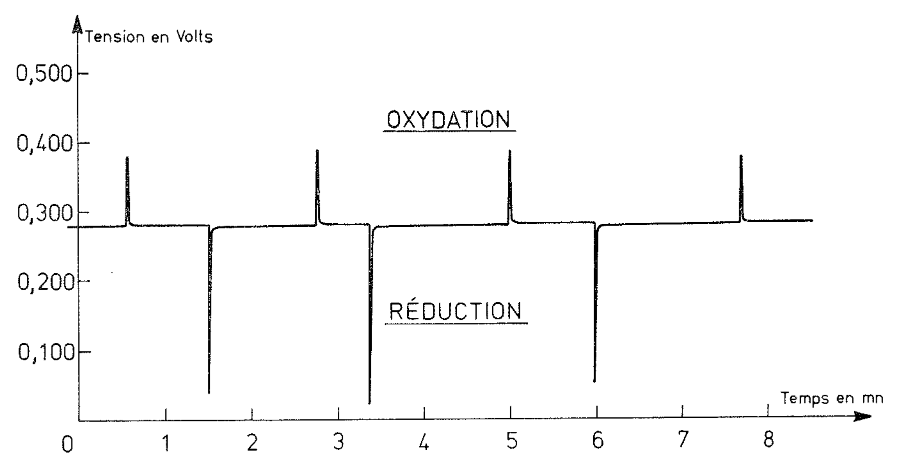


Fig. 3. — Pile de mesure à deux pointes métalliques cuivre et nickel expérimentée à 823°C. Pression partielle d'oxygène du gaz de balayage 10^{-15} atm. Polarisations alternées entre pointes et retours à l'équilibre de la chaîne de mesure.

Toutefois la rapidité de mise en équilibre d'une électrode ponctuelle, par rapport à celle d'une électrode classique, sera mal exploitée dans une telle chaîne de mesure qui comprend encore une électrode à large surface. C'est pourquoi nous proposons une nouvelle méthode dans laquelle l'électrode de référence (Ni, NiO) est elle-même une seconde pointe métallique en nickel pur. Le potentiel redox qui s'établit au voisinage des deux pointes métalliques est tellement localisé, qu'il est possible de placer les deux électrodes sur la même face de l'électrolyte, sans cloisonnement entre ces deux pointes (*fig.* 2).

Pour vérifier le bien fondé de cette nouvelle méthode, nous avons repris la même chaîne redox que dans notre travail précédent ([3]) Cu, CuO | ZrO_2 | NiO, Ni. La figure 3

montre la stabilité des équilibres obtenus sur cette chaîne de mesure et les vitesses de retour à l'équilibre après polarisations alternées entre électrodes. Lorsque les équilibres redox ne s'établissent pas spontanément, il convient de disposer d'un générateur d'ions O^{--} à grand débit : une électrode à large surface constituée d'un mélange Ni, NiO est alors placée sur l'autre face de l'électrolyte solide (*fig.* 2). Elle sera polarisée négativement

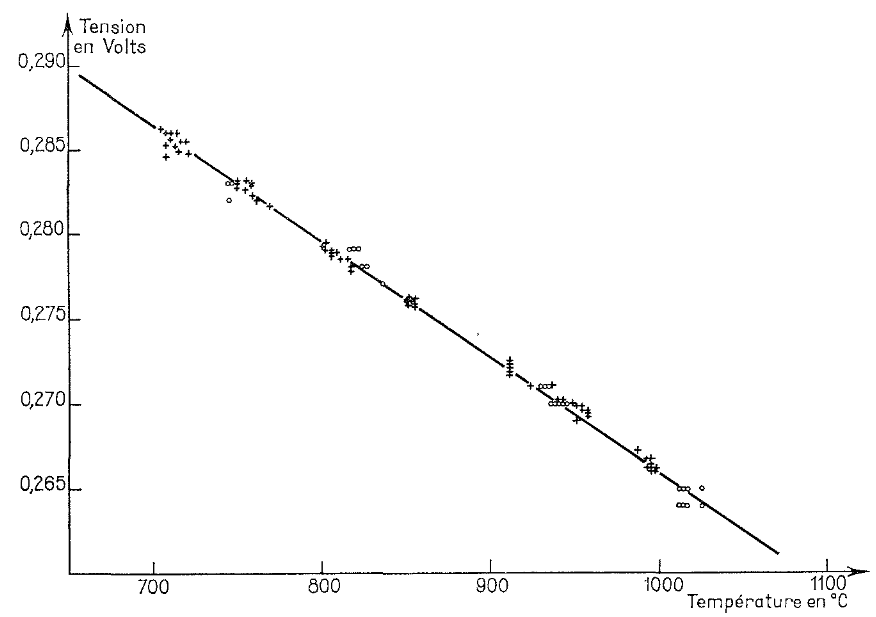


Fig. 4. — Identité des résultats expérimentaux sur la pile Ni, NiO | ZrO_2 | Cu, Cu_2O
+ une seule électrode ponctuelle (Cu) dans un creuset de zircone. Électrode (Ni, NiO) située sur la face opposée de l'électrolyte;
o deux électrodes ponctuelles (Ni) et (Cu) placées dans un même flux gazeux sur la même face d'une plaquette de zircone.

par rapport aux deux pointes, momentanément réunies. Après cette polarisation l'électrode génératrice d'ions O^{--} est mise hors circuit et la liaison externe entre les électrodes ponctuelles est supprimée.

La figure 4 montre que les deux séries de valeurs expérimentales, obtenues soit par la méthode du creuset [3], soit par celle des deux pointes, définissent par régression linéaire la même droite potentiométrique dont l'équation $E_{Cu/O_2} - E_{Ni/O_2} = 0{,}3515 - 0{,}670 \times 10^{-4}\, T$ en V a déjà été publiée [3].

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) P. Fabry, M. Kleitz et C. Deportes, *J. Sol. State Chem.*, 5, 1972, p. 1.

(2) G. Lefebvre, R. Courrier et J. Hertz, Communication orale aux Journées d'Automne de la Métallurgie, Paris, octobre 1974.

(3) G. Lefebvre, M. Dirand et J. Hertz, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 67.

Université de Nancy I,
Laboratoire de Thermodynamique métallurgique
et L.A. au C.N.R.S. n° 159,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude cinétique et structurale de l'oxydation dans l'oxygène pur à haute température* (700-850°C) *de l'alliage* Ti-Cu 2,5 % *en poids*. Note (*) de MM. **Gérard Léger**, **Xavier Lucas**, **Gérard Béranger** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une addition de cuivre (2,5 %) au titane entraîne un ralentissement de la vitesse d'oxydation; la structure et la morphologie de la couche d'oxyde ne sont toutefois pas nettement modifiées par rapport à celles observées sur le titane pur oxydé; on note cependant la présence de petits cristaux riches en cuivre sur la surface externe de la couche. Ces résultats sont comparés à ceux observés dans le cas des systèmes Zr-Cu et Hf-Cu.

L'influence d'une faible addition de cuivre au zirconium [(1), (2)] et au hafnium (3) se traduit par un ralentissement de la vitesse d'oxydation par rapport à celle du métal pur d'une part, et par un enrichissement en cuivre à l'interface métal-oxyde d'autre part. Il était donc intéressant de voir si ces observations pouvaient être étendues au titane élément homologue dans le groupe IV A du ziconium et du hafnium. C'est l'objet de ce travail.

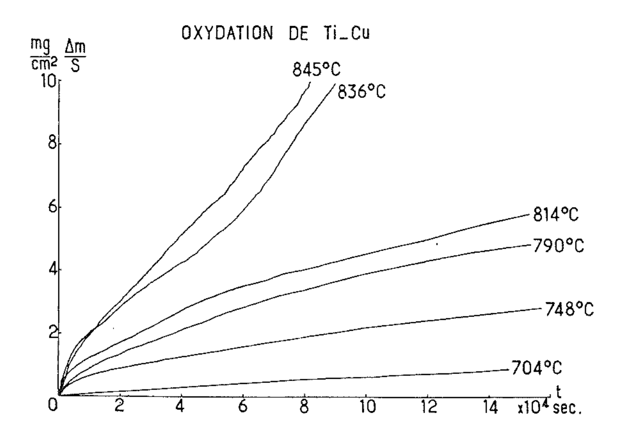


Fig. 1. — Courbes cinétiques d'oxydation de l'alliage Ti-Cu 2,5 %.

Le diagramme d'équilibre Ti-Cu (4) présente un palier eutectoïde à 798°C. L'alliage étudié a une teneur en cuivre de 2,5 % située entre le maximum de solubilité du cuivre dans le titane (2,1 %) et le point eutectoïde (7,1 %). Il en résulte une structure biphasée de titane alpha et d'eutectoïde contenant lui-même la phase Ti_2Cu. Les échantillons sont des plaquettes de 15 × 10 × 1 mm. Après une abrasion au papier au carbure de silicium, ils subissent un recuit sous vide de 10^{-6} Torr pendant 2 h à 800°C. Après ce recuit, le polissage est poursuivi jusqu'à la granulométrie 1 000, puis à l'alumine 24 h, suivi d'un polissage électrolytique (5). La cinétique est déterminée par thermogravimétrie en continu à l'aide d'une thermobalance de sensibilité 0,1 mg. Les essais ont été effectués entre 700 et 850°C sous oxygène pur à la pression de 760 Torr.

Les courbes $\Delta m/s = f(t)$ (*fig.* 1) révèlent deux régimes successifs de cinétique d'oxydation : parabolique puis linéaire. D'après ces courbes, nous pouvons estimer que le changement de régime correspond à une prise de poids approximativement constante

$$(3,5 \pm 0,3 \text{ mg/cm}^2);$$

cette transition se produit pour un temps d'autant plus court que la température d'oxydation est élevée.

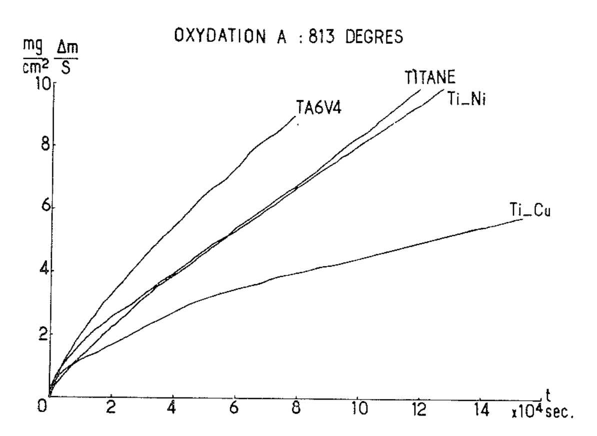


Fig. 2. — Courbes cinétiques d'oxydation du titane et de quelques alliages à 813°C.

Les courbes comparées à celles de l'oxydation du titane pur montrent un net ralentissement de la cinétique (*fig.* 2). De plus, le stade parabolique a une durée plus longue par rapport à celui du titane pur soumis aux mêmes conditions.

L'oxyde formé se détache aisément; sa surface externe est grise tandis que dans toute son épaisseur il est jaune; sous cet oxyde subsiste une fine couche noire parfaitement adhérente au substrat, analogue à celle observée dans le cas du titane pur ([13]). En dehors des figures de croissance de forme géométrique semblables à celles observées sur le titane pur [([6]) et ([13])], l'observation en lumière polarisée de la surface externe de l'oxyde révèle de petits cristaux qui apparaissent noirs. La grande profondeur de champ du microscope électronique à balayage (M E B) permet de mieux observer cette surface externe de l'oxyde et de localiser ces petits cristaux qui apparaissent alors blancs sous le faisceau électronique (*fig.* 3) ([14]). Une section transversale montre un oxyde stratifié (*fig.* 4), identique à celu observé sur le titane pur oxydé ([13]).

L'alliage observé après recuit sous vide comporte des précipités aux joints de grains qui sont révélés par une légère attaque chimique (5 à 10 s) dans une solution aqueuse à 5 % de

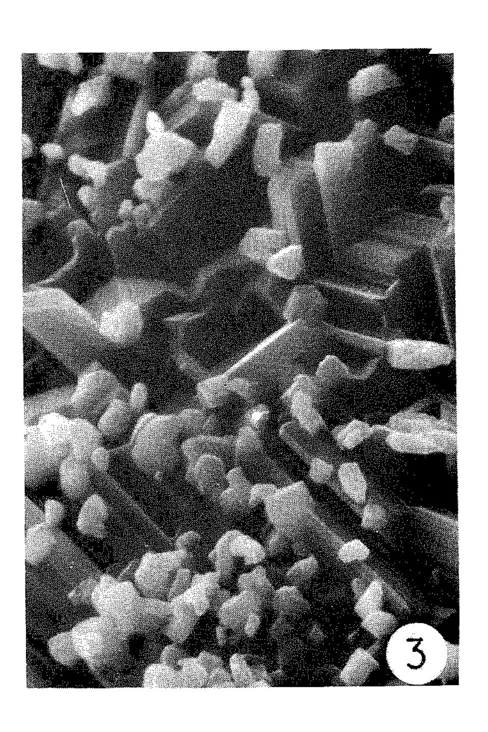
EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 3. — Surface externe de l'oxyde blanc (G×3 000).

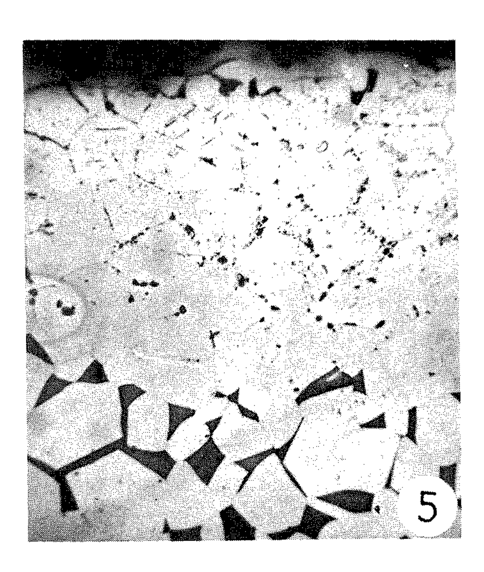
Fig. 4. — Coupe transversale de l'oxyde blanc (G×200).

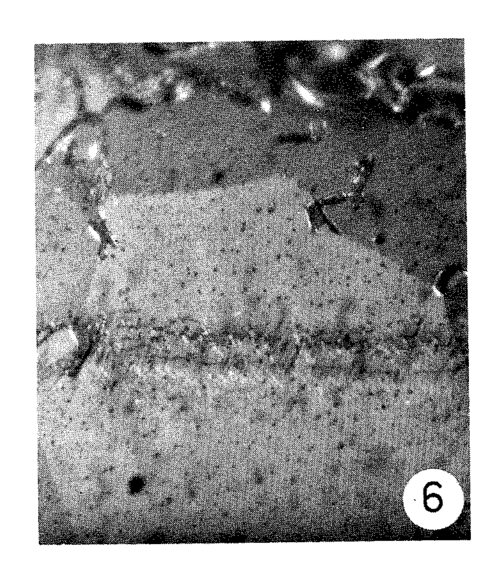
Fig. 5. — Coupe transversale d'un échantillon oxydé 6 jours à 790°C (G×240).

Fig. 6. — Coupe transversale d'un échantillon oxydé 91 h à 785°C montrant les plaquettes (G×600).


3


4


5


6

HF et 20 % de HNO_3. Après oxydation, les grains du substrat sont de grosseur homogène dans toute la section et d'une taille comparable à celle observée après un recuit sous vide de durée et de température équivalentes aux conditions de l'oxydation.

Pour une oxydation prolongée, 6 jours à 790°C, on distingue deux zones (*fig.* 5) : une zone adjacente à l'oxyde présentant une précipitation nodulaire aux joints de grains et une zone centrale à deux phases, l'une correspondant à la solution solide Ti-Cu majoritaire, l'autre phase étant constituée de Ti_2Cu. De plus, parallèlement à l'interface métal-oxyde, à une distance croissante de l'interface avec la durée d'oxydation, apparaît dans la première zone, après attaque chimique, une bande constituée de rangées de plaquettes, bien visibles en lumière polarisée, et d'orientation variable avec le grain (*fig.* 6). Ce phénomène a déjà été observé par Garcia dans le cas du titane ([6]). En s'appuyant sur les travaux de Dubertret ([7]) et sur les déterminations des profils de diffusion d'oxygène dans le titane, Garcia a associé ces plaquettes à la formation de surstructures $Ti_{12}0$.

L'analyse par diffraction X et électronique de la couche d'oxyde révèle seulement les raies du rutile TiO_2. Des coupes biaises obtenues par polissage sous un angle très faible par rapport à la surface de ces échantillons ont été analysées à la microsonde électronique : l'élément cuivre n'a été détecté dans l'oxyde que sur la partie externe, parmi les figures de croissance. Une analyse dispersive en énergie, effectuée sur les cristaux observés au M E B, montre que cette phase est riche en cuivre, avec toutefois un rapport Ti/Cu variable. L'interface métal-oxyde, analysée directement et en coupe biaise ne présente pas d'enrichisse-notable en cuivre. Dans l'alliage avant oxydation le cuivre est concentré dans la seconde phase apparaissant aux joints de grain de la solution solide Ti-Cu alpha riche en titane. Cette localisation reste inchangée après oxydation. Mentionnons de plus que si après oxydation et refroidissement lent, l'oxyde est abrasé superficiellement jusqu'à la disparition des figures de croissance et des cristaux enrichis en cuivre, tous deux réapparaissent après une nouvelle oxydation, à condition que la première oxydation soit arrêtée avant d'atteindre le stade linéaire.

En conclusion, l'oxydation de l'alliage Ti-Cu 2,5 % présente de nombreuses analogies avec l'oxydation du titane pur [([8]) à ([13])]. L'existence d'un oxyde facilement détachable, stratifié, avec des figures de croissance sur la surface externe, d'un film d'oxyde noir adhérent et enfin de rangées de plaquettes dans la solution solide titane-cuivre-oxygène, est commune à l'alliage et au métal pur. Quant à l'influence du cuivre, nous constatons qu'il ralentit la cinétique d'oxydation du titane, comme celle du zirconium [([1]), ([2])] et du hafnium ([3]). Par contre, la répartition du cuivre est différente dans le cas de l'alliage Ti-Cu après oxydation. A la différence des alliages Hf-Cu et Zr-Cu pour lesquels on observe une accumulation marquée du cuivre à l'interface métal-oxyde, dans le cas de l'alliage Ti-Cu, c'est la surface externe de l'oxyde qui est riche en cuivre par rapport au reste de l'oxyde.

(*) Séance du 30 juin 1975.

([1]) B. DE GELAS, G. BÉRANGER, C. MARION et P. LACOMBE, *J. Mat. Nucl.*, 20, 1966, p. 337.
([2]) B. DE GELAS, G. BÉRANGER et P. LACOMBE, *J. Mat. Nucl.*, 28, 1968, p. 185.
([3]) B. PIERAGGI et F. DABOSI, *J. Mat. Nucl.*, 54, 1974, p. 224.
([4]) M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.
([5]) G. BÉRANGER, D. DAVID, E. A. GARCIA et X. LUCAS, *Rev. Phys. Appl.*, 10, 1975, p. 87.
([6]) E. A. GARCIA, *Thèse*, Orsay, 1974.
([7]) A. DUBERTRET, *Thèse*, Paris, 1970; *Métaux, Corrosion et Industries*, n°s 545, 546, 547, 1971.
([8]) J. STRINGER, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 758.

(9) P. Kofstad, K. Hauffe et H. Kjollesdal, *Acta Chem. Scand.*, 12, n° 2, 1958, p. 239.
(10) A. E. Jenkins, *J. Inst. Metals*, 82, 1953-1954, p. 213.
(11) T. Hurlen, *J. Inst. Metals*, 89, 1960-1961, p. 128.
(12) P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, J. Wiley, New York, 1966.
(13) E. A. Garcia, X. Lucas, G. Béranger et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 837.
(14) Les observations au microscope électronique à balayage ont pu être effectuées grâce à la collaboration de M. F. Armanet du Service d'Analyse physico-chimique de l'Université de Technologie de Compiègne.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 177,
91405 *Orsay*
et
Division Matériaux,
Département de Génie mécanique,
Université de Technologie de Compiègne,
B. P. n° 233,
60206 *Compiègne.*

MÉTALLURGIE. — *Détermination du coefficient d'équivalence de l'étain dans un acier inoxydable par la méthode des couples de diffusion.* Note (*) de MM. **Daniel Marchive, Daniel Treheux** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs déterminent le coefficient d'équivalence alphagène de l'étain par rapport au chrome pour un acier inoxydable austénitique 18-10 par deux méthodes différentes : la première est basée sur le principe des couples de diffusion et sur la représentation graphique des compositions par rapport aux limites de solubilité $\alpha/\alpha + \gamma/\gamma$ sur un diagramme établi en fonction des éléments alphagènes et gammagènes. La seconde consiste à mesurer la quantité de ferrite α sur des lingotins à teneurs variables en chrome et étain. Le coefficient d'équivalence de l'étain trouvé à partir des couples de diffusion (0,25) est bien confirmé par la méthode classique.

L'action de l'étain liquide sur un acier inoxydable 18-10 se traduit à haute température, comme pour l'aluminium [(1), (2)], par l'apparition d'une couche superficielle de ferrite colonnaire présentant quelques précipités isolés de composés définis de type Fe_5Sn_3 dans les joints (*fig.* 1). La mesure du coefficient d'équivalence de l'étain peut être obtenue à

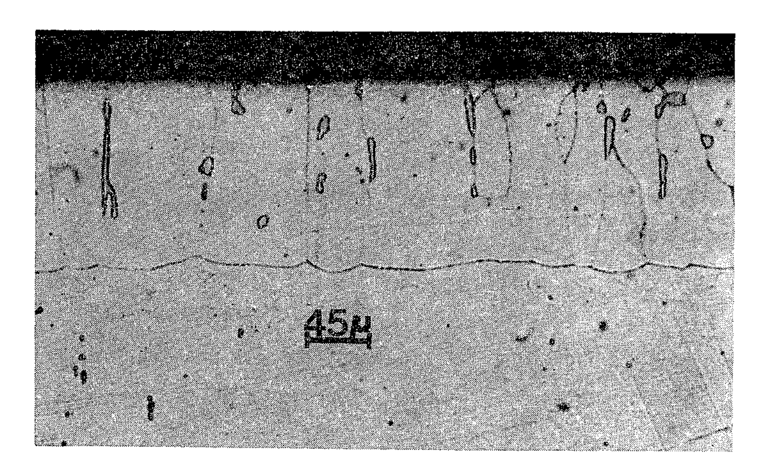


Fig. 1. — Couple α/γ obtenu après diffusion entre un acier 18-10 et de l'étain liquide pendant 21 jours à 1 000°C (×200).

partir d'une représentation graphique des chemins de diffusion dans un repère rectangulaire « chrome équivalent »-« nickel équivalent », comme nous l'avons montré dans une Note précédente (1).

TABLEAU

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu
0,029	1,84	0,44	0,017	0,030	9,3	19,4	0,24	0,24

Nous avons utilisé pour cela un acier inoxydable (tableau) mis en contact avec de l'étain liquide pour former une couche épaisse de ferrite (100 à 120 µm). Ceci est obtenu par

un traitement autour de 1 000°C pendant un temps assez long de façon à se rapprocher de l'équilibre chimique entre les deux phases (3 semaines).

On analyse ensuite à la microsonde les gradients de concentration des différents éléments présents dans la ferrite et dans l'austénite et l'on reporte sur le diagramme chrome équivalent-nickel équivalent, les chemins de diffusion obtenus en tenant compte des remarques déjà précisées [1] :

— les limites des domaines $\alpha-(\alpha+\gamma)-\gamma$ ont été déterminées à partir d'une coupe isotherme entre 1 000 et 1 100°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni et par des mesures complémentaires effectuées sur des aciers austéno-ferritiques ayant subi un traitement d'équilibre de 15 jours entre 1 000 et 1 050°C;

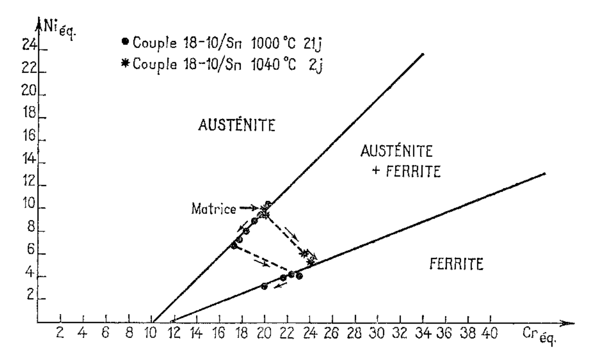


Fig. 2. — Évolution des compositions obtenues en différents points sur des couples de diffusion acier austénitique 18-10/ferrite à l'étain.

Couple 18-10/α traité 21 jours à 1 000°C;
Couple 18-10/α traité 2 jours à 1 040°C.

— au voisinage de l'interface, les impuretés gammagènes — carbone, azote et manganèse — sont supposées concentrées dans l'austénite; leurs teneurs initiales étant respectivement de 0,030, 0,030 et 1,8 % en poids, en tenant compte de leurs coefficients d'équivalence par rapport au nickel (15 pour C, 15 pour N, 0 pour Mn), on ajoutera 0,9 % en poids (0,03.15+0,03.15) au total des éléments gammagènes.

De même, les éléments alphagènes près de l'interface se retrouvant préférentiellement dans la ferrite, une addition en abscisses de 0,9 % en poids sera apportée au « chrome équivalent » [1 × 0,24 (Mo %) + 1,5 × 0,44 (Si %)].

Si l'on choisit alors pour l'étain un coefficient d'équivalence par rapport au chrome de 0,25, on obtient pour les compositions trouvées sur le couple de diffusion analysé des points situés exactement à la limite des courbes de solubilité $\alpha/\alpha+\gamma/\gamma$ (*fig.* 2).

Pour vérifier cette valeur de 0,25, nous avons donc mesuré aussi par la méthode micrographique classique les taux de ferrite sur des coulées synthétiques voisines de l'acier 18-10, à teneurs variables en chrome et en étain. Dans ce but, nous avons élaboré, avec le Département de Métallurgie de l'École des Mines de Saint-Étienne (M. Boos), deux séries d'alliages Cr = 20 %-Ni = 10 % et Cr = 19 %-Ni = 10 % avec des additions respectives de 0, 4, 8, 12 % en poids d'étain. Ces élaborations sont obtenues par fusion en nacelle d'argent refroidi [5]. Les coulées mères sont préparées en lingotins de 500 g

par fusion sous argon purifié de fer et de chrome électrolytiques et de nickel ex-carbonyle. L'étain est introduit dans des trous borgnes percés le long des lingotins pour éviter l'évaporation, puis dissout dans les alliages mères par sept fusions successives. Les échantillons sont ensuite prélevés à cœur et observés après attaque Murakami, soit à l'état hypertrempé, soit après un traitement long d'homogénéisation.

Les pourcentages de ferrite α sont alors mesurés sur chaque série d'alliages en fonction de la teneur globale en étain. On constate (*fig.* 2 et 3), aussi bien à l'état hypertrempé (1 h à 1 000°C) qu'après un traitement long de 24 h, que le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au chrome est compris entre 0,25 et 0,3. Cette valeur confirme celle choisie précédemment pour les couples de diffusion.

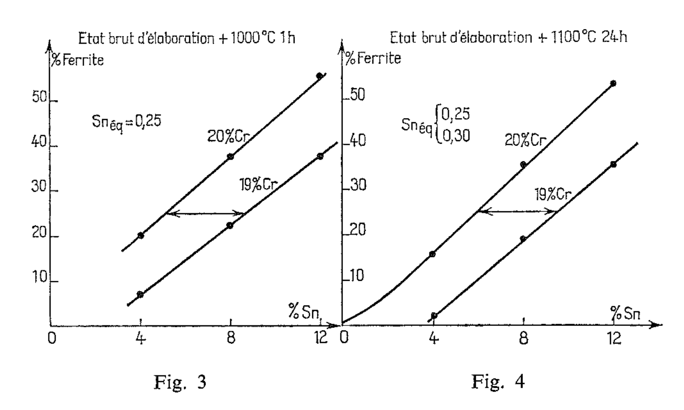


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation du taux de ferrite en fonction de la teneur en étain de deux familles d'aciers inoxydables à 10 % en poids de nickel, contenant respectivement 20 et 19 % en poids de chrome, hypertrempés 1 h à 1 000°C.

Fig. 4. — Variation du taux de ferrite en fonction de la teneur en étain des deux mêmes familles d'aciers homogénéisés 24 h à 1 100°C.

Ce résultat étant acquis, il est intéressant de voir comment évoluent des états hors d'équilibre, au voisinage d'une interface α/γ, sur des couples traités thermiquement pendant des temps assez courts : Ainsi, pour un traitement de 2 jours à 1 040°C, les points représentatifs de la ferrite près de l'interface ne sont plus sur la limite de solubilité, mais se placent alors du côté du domaine (α+γ) (*fig.* 2). Cette couche de ferrite a donc une composition hors d'équilibre caractéristique d'une sursaturation en Nickel, correspondant encore à un stade de croissance.

Comparé à l'aluminium ([6]), l'étain conduit donc sur des couples de diffusion à des compositions métastables à l'interface α/γ pendant des temps relativement longs à 1 040°C (2 jours, au lieu de quelques heures avec l'aluminium). Nous pensons que cette différence est à relier au caractère nettement moins alphagène de l'étain (coefficient d'équivalence par rapport au chrome égal à 0,25, au lieu de 3 pour l'aluminium), ce qui retarde fortement la mise en équilibre des compositions aux frontières α/γ.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) D. Marchive, D. Treheux et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1085.
(2) D. Marchive, D. Duc, D. Treheux et P. Guiraldenq, Communication présentée aux XIVe journées des aciers spéciaux, Luxembourg, mai 1975, *Mém. Sc. Rev. Met.* (sous presse).
(3) D. Duc, D. Treheux et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 781.
(4) P. Guiraldenq, *Mém. Sc. Met.*, 64, n° 11, 1967, p. 907.
(5) T. Wysadlowski, J. Rochette, R. Tardy et J. Y. Boos, *Mém. Sc. Rev. Met.*, 70, 1973, p. 77.
(6) D. Duc, D. Marchive, D. Treheux et P. Guiraldenq, Communication présentée aux journées d'Automne de la S.F.M., Paris, 1974, *Mém. Sc. Rev. Met.* (sous presse).

Laboratoire de Métallurgie-Physique,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réticulation de polyvinylpyrrolidone sur un support minéral. Utilisation comme phase pelliculaire en chromatographie liquide-liquide sous pression.* Note (*) de MM. **Philippe Dequiré**, **Roland Audebert** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Par réticulation d'un film de polyvinylpyrrolidone sur un support minéral, il est aisé d'obtenir une phase pelliculaire utilisable en chromatographie en phase liquide sous pression. Ce support peut être mis en œuvre avec une large gamme de solvants. Il permet d'obtenir, avec une meilleure efficacité, les séparations observées sur des phases stationnaires de type polyamide, classiquement utilisées dans les autres techniques de chromatographie en phase liquide. La méthode de préparation du support pelliculaire est généralisable à d'autres espèces macromoléculaires.

INTRODUCTION. — La technique de séparation par chromatographie en phase liquide sous pression a connu un remarquable développement au cours de la dernière décennie. Ce progrès est principalement lié à des améliorations technologiques (perfectionnement des systèmes d'injection et de détection) mais une amélioration essentielle de ces dernières années tient à l'apparition de phases stationnaires nouvelles utilisées en couches minces (pelliculaires) sur des supports inertes dont elles sont solidaires. En effet, de tels supports ne nécessitent aucune présaturation de la phase mobile, ils sont utilisables avec une large gamme de solvants et permettent d'obtenir une grande efficacité. De telles phases stationnaires sont souvent obtenues par réaction chimique d'un « greffon » sur un support minéral ([1]). Elles sont malheureusement d'un coût élevé et ne sont actuellement disponibles qu'en nombre limité.

A part de rares exceptions [([2]), ([3])] aucun composé porteur de fonction amide ne figure parmi ces matériaux nouveaux. Pourtant les polyamides sont largement utilisés en tant que phase stationnaire aussi bien dans la technique de chromatographie sur couches minces que sur colonne (non sous pression) ([4]). La polyvylpyrrolidone (PVP), polyamide N, N′ disubstitué, par ses propriétés complexantes et sa compatibilité avec les composés tant hydrophobes qu'hydrophiles, présente *a priori*, des propriétés particulièrement intéressantes.

Nous montrons dans cette Note qu'une phase pelliculaire peut être obtenue en rendant solidaire des microbilles de silice et un film de PVP, par réticulation de ce dernier après dépôt sur le substrat minéral.

PRÉPARATION DU SUPPORT. — La PVP utilisée a été obtenue par polymérisation radicalaire du monomère correspondant en solution éthanolique en présence d'azobisisobutyronitrile. La masse moléculaire du polymère ainsi obtenu, déterminée par viscosimétrie ([5]) est $\overline{M}_p = 200\,000$.

Le support minéral choisi est une poudre de silice (∅ = 120-150 µm) (« chromosorb » type P lavée à l'acide). Une amélioration considérable de l'efficacité pourrait être obtenue en utilisant un support de granulométrie plus fine. Un traitement préalable de « chromosorb » par le triméthylchlorosilane s'est avéré nécessaire pour éliminer toute rétention parasite des solutés sur le support.

Le support ainsi traité est ajouté à une solution de polymère et d'un agent réticulant, générateur de radicaux libres (peroxyde de benzoyle) dans le dichlorométhane. Le solvant est éliminé à froid à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est chauffé pendant 15 h

sous azote à 160°C. Il est ensuite extrait au soxhlet pendant 24 h pour éliminer la fraction de polymère qui n'a pas été réticulée. Le taux d'imprégnation du support ainsi réalisé est déterminé par comparaison des courbes thermogravimétriques du support vierge et du support imprégné. Ce taux peut être fixé en agissant sur les rapports r_1 = Masse de polymère initial/Masse de silice et r_2 = Masse d'agent réticulant/Masse de polymère. Par exemple pour $r_1 = 10\ \%$ et $r_2 = 7\ \%$ le taux d'imprégnation est de 1,2 %.

APPLICATION EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-LIQUIDE. — Le volume de rétention V_e peut classiquement se mettre sous la forme

$$V_e = V_0 + K\, V_s,$$

où V_s est le volume de phase stationnaire, V_0 (volume mort) le volume d'élution d'une substance qui n'a aucune affinité pour le support. K est le coefficient de partage du soluté entre la phase stationnaire et la phase mobile. Nous avons caractérisé la rétention des composés élués par leur facteur de capacité :

$$k' = \frac{V_e - V_0}{V_0}.$$

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil « ALC 201 Waters » en utilisant des colonnes chromatographiques en acier inoxydable (1/8″ × 50 cm) remplies à sec. Le volume mort V_0 est déterminé par injection d'heptane. A titre d'exemple, pour une série de phénols élués dans le chloroforme, les rétentions observées sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

Phénols	k'	pK_A
2,6 diméthylphénol	0,02	10,58
p-méthoxyphénol	0,50	10,21
phénol	0,95	10,0
p-chlorophénol	1,05	9,42
p-cyanophénol	1,80	7,97
p-nitrophénol	2,60	7,15

Les phénols ont une affinité assez marquée pour la phase stationnaire (formation de complexes par liaison hydrogène). Pour une acidité donnée du phénol, caractérisée dans l'eau par le pK_A, l'encombrement stérique au voisinage du groupement hydroxyle gêne la formation du complexe phénol-amide si bien que le diméthyl-2-6, phénol peu acide et très encombré au voisinage de l'hydroxyle n'est pratiquement pas retenu sur la colonne.

Lorsque cet effet stérique n'intervient pas (série des phénols *p*-substitués) il existe une relation linéaire entre log k' et pK_A ce qui avait déjà été constaté par R. Barbés ([6]) pour d'autres polyamides N, N′ disubstitués.

CONCLUSION. — Le support obtenu est utilisable avec tous les solvants organiques et les milieux aqueux qui ne dégradent pas la PVP. Il permet *a priori* de réaliser avec plus d'efficacité et en des temps très courts, les séparations qui ont été obtenues sur des phases polyamides en chromatographie sur colonne classique. Alors que la préparation des phases pelliculaires par réaction chimique d'un « greffon » sur un support minéral est une synthèse

délicate qui n'est généralement pas réalisée par le laboratoire utilisateur, la reticulation d'un film de polymère est très facile à mettre en œuvre. Les matériaux utilisés sont peu onéreux et nous avons pu étendre cette technique à d'autres espèces macromoléculaires (polyoléfines, polyéthers) permettant de préparer des phases pelliculaires porteuses de fonctions chimiques variées.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) *Bonded Stationary Phases in Chromatography*, E. Grushka Ed., Ann. Arbor Science, Pub. Ann. Arbor, 1974.

(2) F. H. Rabel, *Anal. Chem.*, 45, (6), 1973, p. 957.

(3) R. Rosset, M. C. Caude et A. Jardy, *Manuel pratique de chromatographie en phase liquide*, Varian S. A., Orsay, 1975.

(4) K. T. Wang, Y. T. Lin et T. S. Y. Wang, *Advances in Chromatography*, 11; J. C. Giddings et R. A. Keller, Ed. Marcel Dekker, New York, 1974; M. N. Clifford, *J. Chromatog.*, 94, 1974, p. 261; L. Olsson et O. Samuelson, *J. Chromatog.*, 93, 1974, p. 189.

(5) G. B. Levy et H. P. Frank, *J. Polymer. Sc.*, 10, 1953, p. 371.

(6) R. Barbes, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Paris, 16 juin 1975.

Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
associé au C.N.R.S. n° 24,
École Supérieure de Physique
et de Chimie industrielles,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de copolymères biséquencés polybutadiène-polyvinyl-2-naphtalène. Mise en évidence et étude d'une structure lamellaire et d'une structure hexagonale inversée* [1]. Note (*) de MM. **André Douy**, **Gilbert Jouan** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons synthétisé, par polymérisation anionique sous vide, des copolymères biséquencés polybutadiène-poly (vinyl-2-naphtalène) (BVN). Nous avons déterminé la structure de ces copolymères, tant à l'état de gels mésomorphes que de copolymères organisés solides, en utilisant la diffraction des rayons X et la microscopie électronique. Nous avons montré que les copolymères BVN présentent une structure lamellaire pour les teneurs en polybutadiène comprises entre 40 et 60 % environ, et une structure hexagonale inversée pour les teneurs en polybutadiène comprises entre 60 et 80 % environ.

Dès 1965, nous entreprenions une étude générale des copolymères mésomorphes et nous avons déjà publié les résultats obtenus avec de nombreux copolymères biséquencés [polystyrène-polyisoprène [2], [3], [4], polystyrène-polybutadiène [3], [5], polyisoprène-polyvinylpyridine [3], [6], polybutadiène-poly-α-méthylstyrène [7], polystyrène-polyoxyéthylène [8], [9]] et triséquencés [polybutadiène-polystyrène-polybutadiène [4], [10], polystyrène-polybutadiène-polystyrène [11] et polystyrène-polyisoprène-polystyrène [2]]. Dans la présente Note, nous allons décrire la synthèse et les résultats de l'étude structurale des copolymères biséquencés polybutadiène-poly (vinyl-2-naphtalène) (BVN). Même si la préparation de tels copolymères présente de sérieuses difficultés, les propriétés fluorescentes [12] et les possibilités de greffage [13] apportées par la séquence vinylnaphtalène justifient la synthèse et l'étude des copolymères BVN.

I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COPOLYMÈRES BVN. — Nous avons préparé des copolymères biséquencés polybutadiène-poly (vinyl-2-naphtalène) (BVN) par polymérisation anionique sous vide poussé, dans des appareils entièrement scellés [10], à basse température, en solution dans le tétrahydrofuranne (THF), en utilisant le cumyl-potassium comme initiateur de polymérisation et des monomères et des solvants rigoureusement purifiés.

Szwarc, dans une étude de la cinétique de polymérisation et de copolymérisation du styrène et des vinylnaphtalènes [14], a montré que si on ajoute du styrène monomère à du polyvinylnaphtalène vivant, on observe une isomérisation du carbanion styrène qui peut aller jusqu'à une réapparition du carbanion vinylnaphtalène. Pour éviter de telles réactions parasites, nous avons polymérisé le butadiène en premier et, lorsque sa polymérisation était complète, nous ajoutions le vinylnaphtalène. Nous avons ainsi obtenu des copolymères BVN isomoléculaires, la vitesse d'initiation du vinyl-2-naphtalène par le carbanion polybutadiényl-potassium étant environ trente fois supérieure à la vitesse d'homopolymérisation du vinyl-2-naphtalène.

Nous avons mesuré les masses moléculaires des copolymères biséquencés BVN par viscosimétrie, osmométrie et G. P. C. et leur composition par spectroscopie ultraviolette Le tableau I donne les caractéristiques des seuls copolymères dont nous avons étudié de manière détaillée la structure par diffraction des rayons X et microscopie électronique.

En utilisant la RMN, nous avons montré que la microstructure de la séquence polybutadiène est à plus de 90 % du type 1,2 et ne comporte pas d'enchaînement 1,4 *cis*.

TABLEAU I

BVN	$\overline{M}_n$ B	% VN	$\overline{M}_n$ VN	Structure
11	24 300	38	14 900	$\overline{H}$
41	22 600	54	26 500	L

II. ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES COPOLYMÈRES BVN. — Dissous dans un solvant préférentiel des séquences poly (vinyl-2-naphtalène) (styrène, méthacrylate de méthyle, méthyléthylcétone), les copolymères BVN présentent, pour des concentrations en solvant inférieures à 45 % environ, des mésophases dont nous avons étudié la structure par diffraction des rayons X. Nous avons ensuite préparé des copolymères organisés par polymérisation du

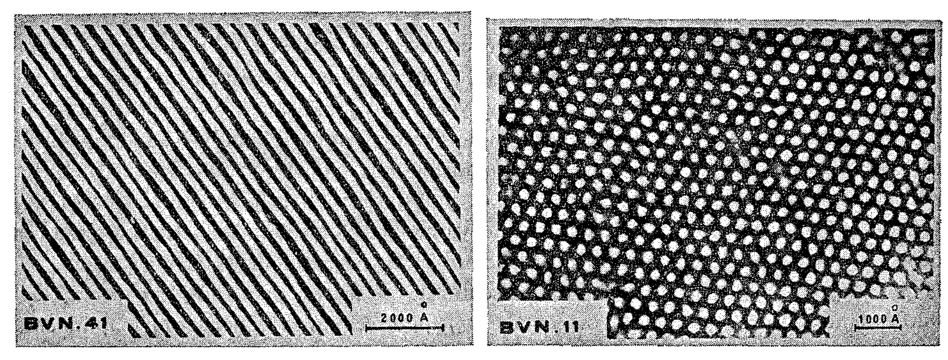


Fig. 1 Fig. 2

solvant monomère (styrène, MMA) de la mésophase ([5]) et nous avons étudié leur structure, d'abord directement par diffraction des rayons X, ensuite, sous forme de coupes minces contrastées à l'osmium, par microscopie électronique ([5]). Ces études ont montré que le copolymère BVN.41 présente une structure lamellaire (L) et le copolymère BVN.11 une structure hexagonale inversée ($\overline{H}$).

A. *Structure lamellaire*. — Les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à cette structure présentent, dans la région des petits angles de Bragg, une série de raies fines dont les espacements réciproques sont dans le rapport 1, 2, 3, 4, 5 caractéristique d'un empilement de feuillets plans, parallèles et équidistants. Les micrographies électroniques correspondantes (*fig.* 1) présentent un ensemble de bandes parallèles alternativement noires (formées par les séquences polybutadiène colorées à l'osmium) et blanches (formées par les séquences polyvinyl-2-naphtalène gonflées par le solvant polymérisé).

B. *Structure hexagonale inversée*. — Cette structure fournit des diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles présentant dans leur région centrale une série de raies fines dont les espacements de Bragg sont dans le rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$ caractéristique d'un réseau bidimensionnel hexagonal. Elle donne des micrographies électroniques (*fig.* 2) caractérisées par des cercles blancs (sections de cylindres formés par les séquences poly-

vinylnaphtalène gonflées par le solvant polymérisé) assemblées aux nœuds d'un réseau hexagonal (en accord avec les résultats des rayons X) au sein d'une matrice noire (formée par les séquences polybutadiène marquées à l'osmium).

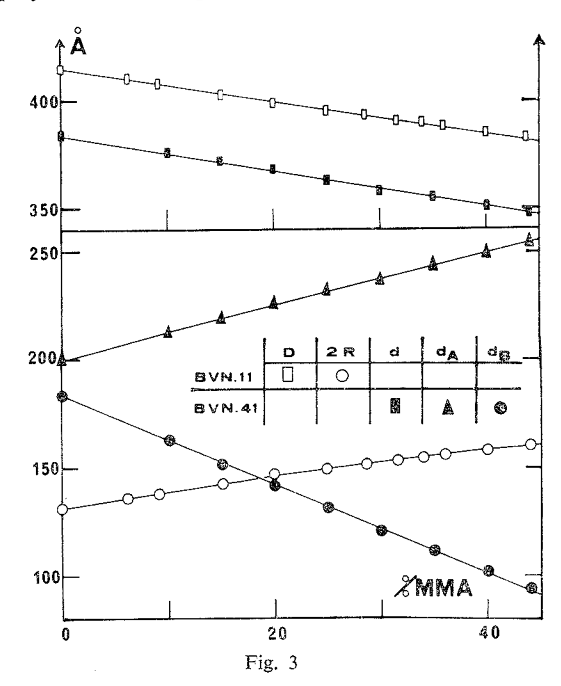


Fig. 3

C. *Paramètres structuraux déterminés par rayons* X *et microscopie électronique.* — Les paramètres caractéristiques de la structure lamellaire sont l'épaisseur totale d des feuillets et les épaisseurs d_A des lamelles formées par les séquences polyvinylnaphtalène gonflées par le solvant et d_B des lamelles formées par les séquences polybutadiène. Les paramètres caractéristiques de la structure hexagonale inversée sont la distance D entre les axes de deux cylindres voisins et le diamètre 2 R des cylindres constitués par les séquences polyvinylnaphtalène gonflées par le solvant. Le tableau II montre que les valeurs des paramètres structuraux déterminés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique sont en bon accord, tant pour la structure lamellaire (BVN.41) que pour la structure hexagonale inversée (BVN.11).

TABLEAU II

	BVN.41			BVN.11	
	d (Å)	d_A (Å)	d_B (Å)	D (Å)	2 R (Å)
Diffraction des rayons X........	344	221	123	378	147
Microscopie électronique........	335	230	105	360	160

D. *Influence de la concentration en solvant.* — Lorsque la teneur en solvant augmente de 0 à 45 %, on observe les phénomènes suivants (*fig.* 3) :

1° Le paramètre caractéristique de la maille (d pour la structure lamellaire et D pour la structure hexagonale inversée) décroît.

2° Le paramètre caractéristique des séquences polyvinylnaphtalène dissoutes (d_A pour la structure lamellaire et 2 R pour la structure hexagonale inversée) croît, donc ces séquences sont gonflées par le solvant.

3° Le paramètre caractéristique des séquences polybutadiène insoluble (d_B pour la structure lamellaire) décroît.

E. *Influence de la polymérisation du solvant.* — La polymérisation du solvant monomère (MMA ou styrène) entraîne, tant pour la structure lamellaire que pour la structure hexagonale inversée, une contraction du paramètre caractéristique des séquences polyvinylnaphtalène dissoutes.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) Ce travail a été réalisé avec l'aide de la D.G.R.S.T., action concertée de Chimie Macromoléculaire, polymères nouveaux et améliorés, convention 73-7-1031.

(2) B. Gallot, R. Mayer et Ch. Sadron, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 42.

(3) A. Douy, R. Mayer, J. Rossi et B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 7, 1969, p. 103.

(4) B. Gallot, *Pure and Applied Chem.*, 38, 1974, p. 1.

(5) A. Douy et B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 14, 1971, p. 191.

(6) B. Gallot et Ch. Sadron, *Macromolecules*, 4, 1971, p. 514.

(7) A. Douy, G. Jouan et B. Gallot, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 355.

(8) M. Gervais et B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 171, 1973, p. 157.

(9) M. Gervais et B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 174, 1973, p. 193.

(10) A. Douy et B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 156, 1972, p. 81.

(11) A. Douy et B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 165, 1973, p. 297.

(12) C. David, M. Piens et G. Gueskens, *European Polymer. J.*, 8, 1972, p. 1019.

(13) H. Heller et D. Miller, *Polymer Letters*, 7, 1969, p. 141.

(14) F. Bahsteter, J. Smid et M. Szwarc, *J.A.C.S.*, 85, 1963, p. 3909.

Centre de Biophysique moléculaire, C.N.R.S.,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Statistiques de chaines courtes de polypeptides avec effets de volume exclu et inclus.* Note (*) de MM. **Samuel Premilat** et **Bernard Maigret**, présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode de Monte-Carlo est proposée pour déterminer les propriétés statistiques de chaînes courtes de polypeptides. Les interactions entre tous les atomes non liés sont calculées. Les chaînes adoptent des structures compactes caractéristiques d'un effet de volume « inclus » dû à un mauvais solvant. En modifiant les potentiels d'interaction, on simule le comportement des chaînes dans un bon solvant avec un effet de volume exclu.

La plupart des modèles de chaînes macromoléculaires sont basés soit sur l'hypothèse de l'indépendance des chaînons, soit sur la dépendance conformationnelle entre chaînons proches voisins. Une telle conception, associée à l'isomérie de rotation, a permis d'établir des relations très générales [(1), (2)] applicables aux polypeptides [(3), (4)] dont l'étude présente un intérêt lié à la recherche des conformations de protéines. Ces modèles représentent les chaînes de polymères en solution dans un bon solvant ou, du moins, au point θ de Flory (2) où aucun effet de volume exclu n'intervient [(5), (6)].

Cependant, les systèmes macromoléculaires réels sont généralement soumis à des interactions à longues distances et à des effets de solvant qui ne se compensent pas. Les relations générales ne sont plus applicables et l'on est réduit à simuler, par des méthodes de Monte-Carlo [(7), (11)], le comportement des polymères soumis à l'effet de volume exclu. Les chaînes peuvent aussi présenter un effet de volume « inclus » dû aux attractions favorables entre des groupes d'atomes éloignés dans la séquence.

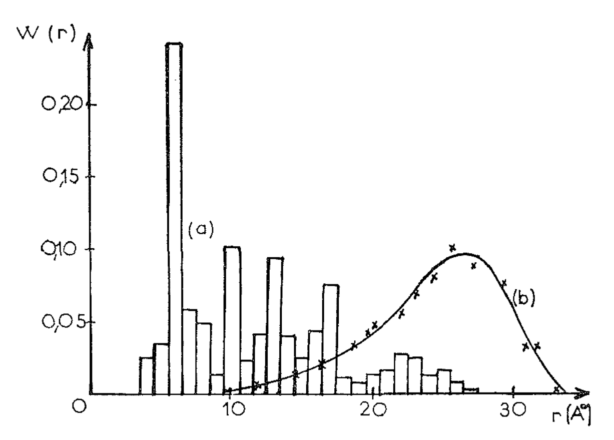
Pour tenir compte de ces interactions à longues distances, une méthode de simulation faisant intervenir la dépendance conformationnelle entre tous les chaînons est présentée. La procédure suivie est une transposition de la méthode de Metropolis (12). Elle est appliquée à la détermination des fonctions de distribution des distances entre les extrémités de chaînes courtes de poly-Alanine et poly-Glycine.

La fonction de partition de conformation des chaînes n'étant plus calculable, l'échantillonnage représentatif est effectué de la façon suivante : une conformation initiale est choisie en prenant au hasard une séquence d'angles dièdres parmi un ensemble de points définis de la carte conformationnelle de chaque amino-acide (7). L'échantillon est progressivement formé en perturbant la conformation de la chaîne par la modification arbitraire des angles dièdres d'un résidu de la séquence. La nouvelle conformation ainsi obtenue participe à l'échantillon si $\Delta E \leqq 0$ et y participe avec une probabilité égale à $\exp(-\Delta E/RT)$ si $\Delta E > 0$; ΔE est la différence entre l'énergie de la nouvelle conformation et celle de la précédente. Dans le cas où la conformation modifiée est rejetée, la conformation précédente est reprise dans l'échantillon. Le choix initial est effectué dix foix, les perturbations mille fois à partir de chaque structure initiale. L'échantillon comporte donc 10 000 chaînes. L'ensemble ainsi obtenu, permet la détermination de grandeurs moyennes (12) en particulier les rapports caractéristiques (2) $C_n = \langle r^2 \rangle / nl^2$ où $\langle r^2 \rangle$ est l'écart quadratique moyen entre extrémités de chaînes comportant n chaînons de longueur l.

Les chaînes sont construites selon la méthode d'Eyring ([13]) avec une géométrie standard des acides aminés ([14]). L'énergie conformationnelle comporte les termes classiques d'interaction de van der Waals ([14]) et électrostatique ([15]) associés à l'ensemble des paires d'atomes non liés de la chaîne. On tient compte aussi des potentiels de torsion ([14]) autour des liaisons de la chaîne principale et, pour ALA, de la chaîne latérale.

Afin de déterminer l'influence respective des divers termes de l'énergie de conformation sur les propriétés statistiques des chaînes, les calculs de l'énergie sont effectués avec les formes suivantes :

(*a*) L'expression correspondant à l'énergie complète définie ci-dessus avec une constante dielectrique de 3,5.



Distributions obtenues avec les potentiels (*a*) et (*b*) pour une chaîne de poly-L-ALA de dix chaînons.

(*b*) Les potentiels de van der Waals n'interviennent que pour des interactions entre atomes non liés dont la distance est inférieure à la somme de leurs rayons de van der Walls divisée par $2^{1/6}$ (c'est la distance correspondant à une énergie d'interaction nulle). Pour des distances supérieures, ces potentiels sont supprimés. Les interactions électrostatiques et les potentiels de torsion sont toujours calculés comme en (*a*).

La méthode de Monte-Carlo proposée a été testée en l'appliquant à des chaînes polypeptidiques courtes dans l'approximation de Flory. On peut comparer les résultats ainsi obtenus à ceux donnés par une méthode de Monte-Carlo classique ([7]). Les valeurs des rapports caractéristiques C_n et les fonctions de distribution fournies par les deux méthodes sont en bon accord.

Les résultats obtenus en tenant compte de toutes les interactions intramoléculaires [potentiels (*a*)] montrent que les chaînes de polypeptides ont tendance à se replier. La figure représente la fonction de distribution entre les extrémités d'une chaîne de poly-ALA comportant 11 résidus aminoacides. Les pics observés correspondent aux conformations de basses énergies; ils ne sont pas observés pour les chaînes statistiques non perturbées ([7]). Les valeurs des rapports caractéristiques C_n (tableau) sont plus faibles que celles calculées pour des chaînes de Flory ([7]). Ces résultats ne sont pas sensiblement modifiés par la possibilité de formation de liaisons hydrogène intramoléculaires ([15]) ni

par une constante dielectrique de 80. La situation est très différente avec les potentiels (*b*) : la fonction de distribution des distances entre les extrémités de la chaîne (*fig.*) est voisine de celle d'une chaîne de Flory [7]; on retrouve des rapports caractéristiques (tableau) voisins de ceux obtenus avec ce modèle de chaîne. Pour la poly-Glycine, on constate un effet de volume exclu (les valeurs des C_n obtenues sont supérieures à celles des chaînes de Flory). Les potentiels (*b*) simulent donc le comportement du polypeptide dans un bon solvant.

TABLEAU

Rapports caractéristiques C_n calculés avec les différents potentiels
F correspond au modèle de Flory

	Potentiels	C_5	C_{10}	C_{15}
Poly-L-Alanine.......	(*a*)	1.22	1.14	1.18
	(*b*)	2.96	4.34	5.25
	F	2.84	4.35	5.24
Poly-Glycine........	(*a*)	0.68	0.85	0.75
	(*b*)	2.20	2.55	2.93
	F	1.78	1.94	2.00

Ainsi, tenant compte de l'ensemble des interactions intramoléculaires, l'utilisation des différents types de potentiels permet d'établir deux comportements distincts des chaînes courtes de polypeptides :

Lorsque les potentiels de van der Waals interviennent complètement [potentiels (*a*)], les meilleures structures obtenues sont déterminées essentiellement par les termes attractifs de l'énergie conformationnelle; on obtient alors des structures compactes. Ce comportement est comparable à celui observé lorsque les chaînes sont placées dans un mauvais solvant. On a alors un effet de volume « inclus ».

Par contre, un bon solvant peut être défini par sa tendance à favoriser les conformations étendues des chaînes. Cette situation correspond aux conditions expérimentales [[5], [6]]. Il est possible de simuler ce comportement à l'aide des potentiels (*b*) pour lesquels les termes attractifs de van der Waals sont supprimés quand il n'y a pas de contacts interatomiques. Il apparaît alors un effet de volume « exclu ».

Nous pensons utiliser les résultats précédents pour l'analyse conformationnelle de séquences d'amino-acides prises dans des protéines déjà analysées par rayons X. Les acides aminés étant hydrophiles ou hydrophobes, les deux types de potentiels interviendront simultanément.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) M. Volkenstein, *Configurational Statistics of Polymeric Chains*, Interscience, New York, 1963.
(2) P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York, 1969.
(3) D. A. Brant et P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2791-2800.
(4) W. G. Miller, D. A. Brant et P. J. Flory, *J. Mol. Biol.*, 23, 1967, p. 67-80.
(5) D. A. Brant et P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2788-2791.
(6) W. L. Mattice et Jung-Teh Lo, *Macromolecules* 5, 1972, p. 734-739.
(7) S. Premilat et J. Hermans, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 2602-2612.
(8) F. Th. Hesselink, *Biophys. Chem.*, 2, 1974, p. 76-81.

([9]) H. E. WARVARI, K. K. KNAELL et R. A. SCOTT, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 2093-2111.
([10]) S. TANAKA et A. NAKAJIMA, *Macromol.*, 5, 1972, p. 708-713.
([11]) M. A. D. FLUENDY, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1681-1694.
([12]) N. A. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER et E. TELLER, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1087-1092.
([13]) H. EYRING, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 746-748. J. HERMANS Jr et D. FERRO, *Biopolymers*, 10, 1971, p. 1121-1138.
([14]) H. A. SCHERAGA, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 6, 1968, p. 103-184.
([15]) D. POLAND et H. A. SCHERAGA, *Biochemistry*, 6, 1967, p. 3791-3800.

S. P. :
Laboratoire de Biophysique,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

B. M. :
Laboratoire de Biochimie théorique,
Institut de Biologie physicochimique,
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Préparation d'un nouveau coordinat polymérique diphosphine et de complexes des métaux de transition correspondants.* Note (*) de M. **Igor Tkatchenko**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'action du diphénylphosphure de potassium sur l'épichlorhydrine conduit au bis (diphénylphosphino)-1.3-isopropylate de potassium qui réagit avec des polystyrènes chlorométhylés pour fournir un coordinat diphosphine polymérique. Divers complexes de coordination des métaux de transition (M = Co, Ni, Rh, Pd) ont été préparés.

La technique du greffage de monophosphines sur un support minéral (silice, alumine, etc.) ou organique (polymères) s'est développée depuis quelques années ([1]). Elle permet l'immobilisation, au moyen de réactions d'échange de coordinats, de complexes des métaux de transition connus pour être des catalyseurs ou des précurseurs de catalyseurs de réactions d'hydrogénation, d'hydroformylation, d'oligomérisation, etc. ([2]).

Bien que ce domaine soit actuellement très étudié, il n'existe, à notre connaissance, qu'un seul exemple de greffage de diphosphine sur un support polymérique à savoir

[PS]—(dioxolane)—PPh_2 / PPh_2

où [PS] représente un polystyrène modifié ([3]).

La préparation de ce produit nécessite plusieurs étapes et se justifie dans le cas présent par son emploi en hydrogénation et hydrosilylation asymétrique catalysée par le rhodium (I).

Nous rapportons ici la synthèse simple d'une diphosphine-1.3 polymérique, susceptible de fournir des complexes de coordination immobilisés actifs en de nombreuses réactions catalytiques.

L'anion bis (diphénylphosphino)-1.3-isopropylate, obtenu en une étape par action d'un diphénylphosphure de métal alcalin sur l'α-épichlorhydrine ([4]) réagit, avec différents polystyrènes chlorométhylés (tableau I) pour conduire à des coordinats polymériques qui présentent en infrarouge des bandes à 1 438, 1 200 et 1 120 cm^{-1}, très voisines de celles observées pour l'hydroxy-2-bis (diphénylphosphino)-1.3-propane ([4]).

(épichlorhydrine, Cl) + $2\,Ph_2PK$ ⟶ Ph_2P—CH₂—CH(OK)—CH₂—PPh_2 (**1**) + KCl

Différents complexes ont été préparés avec ce coordinat polymérique. Les résultats reportés dans le tableau II ne représentent pas des valeurs optimales. Ils indiquent simplement la coordination d'ions et de complexes des métaux de transition, même pour de faibles durées des réactions d'échange.

TABLEAU I

Greffage de l'alcoolate **1** *sur différents polystyrènes chlorométhylés*

Polystyrène	(%) Cl	Poids (g)	Quantité de **1** (mmoles)	Conditions T (°C)	Réaction *t* (h)	(%) P dans le coordinat	(%) Cl dans le coordinat
Non réticulé..........	16,0	5	25	50	16	6,27	1,01
	5,5	10	50	50	1	1,95	0,1
	5,5	10	150	50	1	2,25	0,1
Réticulé : (2 % divinylbenzène).	2,5	5	25	50	2	1,2	0,1

L'examen des vibrations d'élongation ν (CO) des complexes carbonyles substitués montre que la diphosphine polymérique se comporte effectivement comme un coordinat bidentate [PP].

TABLEAU II

Complexes métalliques polymériques

Coordinat pol. (%) P	Coordinat pol. quantité (g)	Composé métal. (mmoles)	Conditions réaction Solvant	Conditions réaction T (°C)	Conditions réaction *t* (h)	Teneur en métal du complexe (%)	Spectre infrarouge (nujol)
2,0	2,5	$CoCl_2$ 25	MeOH	80	1	0,58	–
2,0	2,5	$Co_2(CO)_8$ 10	PhH	25	4	3,80	2 080 f, 2 060 f, 1 980 F, 1 955 ép, 1 865 f
2,0	2,5	$NiCl_2$ 25	EtOH	50	1	0,53	–
1,5	2,5	$Ni(CO)_4$ 10	PhH	25	4	1,36	2 070 f, 2 005 f, 1 955 F, 1 940 F
				puis 40	2	–	
2,0	2,5	$[(PhCN)_2 PdCl_2]$ 5	PhH	25	48	2,75	–
2,0	2,5	$[Rh(CO)_2Cl]_2$ 2	PhH	25	72	2,80	2 075 f, 1 985 F

Ainsi, dans le cas du cobalt, les bandes à 1 980 et 1 955 cm^{-1} correspondraient à Co_2 [PP] $(CO)_6$: ces bandes sont également observées par Pittman et coll. dans le cas d'une monophosphine polymérique (5) et leur position est voisine de celles de $[Co(CO)_3 PPh_3]_2$ [ν (CO) = 1 960 et 1 950 cm^{-1}]. Les bandes faibles observées à 2 080, 2 060 et 1 865 cm^{-1} correspondraient au dicobalt octacarbonyle occlus dans le réseau du polymère et difficilement extractible par lavages successifs au benzène.

Pour le cas du nickel, les bandes intenses observées à 1 995 et 1 940 cm^{-1} sont également décrites par Pittman (5) et seraient celles de Ni [PP] $(CO)_2$; les bandes faibles apparaissant à 2 070 et 2 005 cm^{-1} pourraient correspondre à Ni [P] $(CO)_3$ [*cf.* ν (CO) = 2 070, 2 000 cm^{-1} pour Ni $(CO)_3$ PPh_3 (6)].

Enfin, dans le cas du rhodium, la présence d'une bande très intense à 1 985 cm^{-1} serait en accord avec la formation de Rh (CO) [PP] Cl [*cf.* ν (CO) = 1 960 cm^{-1} pour Rh (CO) $(PPh_3)_2$ Cl (7)]. L'origine de la bande de faible intensité centrée à 2 075 cm^{-1}

n'a pas encore été établie; elle pourrait correspondre à celle d'un coordinat carbonyle engagé dans un complexe cationique ou pentacoordonné.

Ces différents complexes sont des précurseurs de réactions de cyclooligomérisation d'alcynes (cas de Ni), d'hydroformylation et d'hydrogénation (cas de Co et Rh). Une étude comparative avec des précurseurs homogène est actuellement entreprise.

La Société nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a donné l'autorisation de publier ce travail.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) B. Delmon et G. Jannes, Ed., *Catalysis, Heterogeneous and Homogeneous*, Elsevier, 1975.
(2) D. Commereuc et G. Martino, *Revue I.F.P.*, 30, 1975, p. 89.
(3) W. Dumont, J. C. Poulin, T. M. Dang et H. B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 8295.
(4) K. Issleib et A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1118.
(5) G. O. Evans, C. U. Pittman Jr., R. McMillan, R. T. Beach et R. Jones, *J. Organometal. Chem.*, 67, 1974, p. 295.
(6) L. S. Meriwether et M. L. Fiene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4200.
(7) W. Hieber, H. Heusinger et O. Vohler, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2425.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur l'observation directe par microscopie électronique de la structure cristalline d'une série de polytypes de fluorosséléniures d'yttrium.* Note (*) de MM. **Dirk Van Dyck, Joseph Van Landuyt, Severin Amelinckx, Nguyen Huy-Dung** et **Christian Dagron,** présentée par M. Georges Chaudron.

La structure cristalline d'une série de polytypes de fluorosséléniures d'yttrium a été étudiée par microscopie électronique et par diffraction électronique.

Les images obtenues par résolution directe du réseau confirment les résultats obtenus par diffraction de rayons X et permettent en outre de déterminer la structure de nouveaux polytypes.

1. Introduction. — La microscopie électronique a atteint un stade de perfectionnement tel que, dans des circonstances favorables, une résolution de quelques angströms peut être atteinte, ce qui permet d'obtenir directement des images du réseau cristallin. Dans

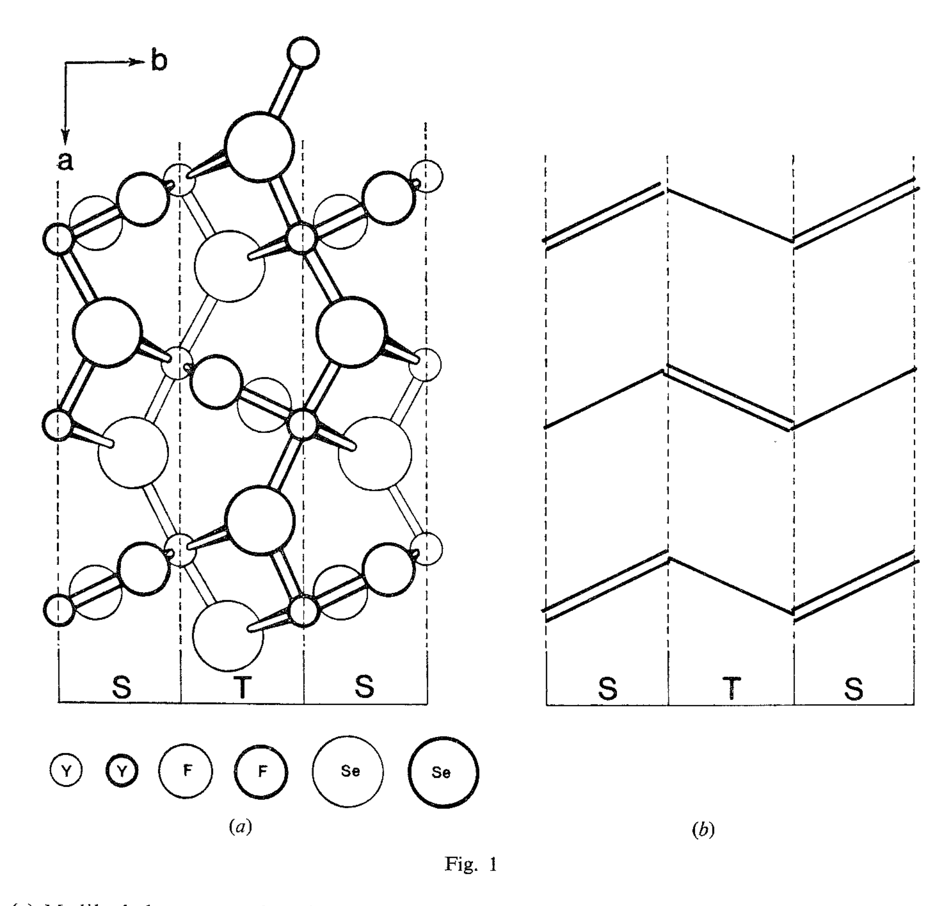


Fig. 1

(*a*) Modèle de la structure du polytype de base 2 O dont la maille est constituée d'une unité ST.

(*b*) Représentation simplifiée de la structure 2 O. Les sections de plans YF sont représentées par des traits doubles, tandis que celles ne contenant pas d'atomes de fluor sont figurées par des traits simples.

cette étude, cette méthode, combinée à la diffraction électronique, a été utilisée pour compléter l'analyse par diffraction de rayons X de la structure cristalline d'une série de polytypes de composition YSeF.

2. Résumé des résultats obtenus jusqu'a présent par diffraction de rayons X. — Deux séries de structures ont été observées [1] :

(*a*) La série orthorhombique O, dont les polytypes ont tous les mêmes paramètres a et c : $a = 9{,}91$ Å et $c = 4{,}08$ Å; les paramètres b sont des multiples entiers d'un paramètre b_1 :

$$b = nb_1 \quad \text{avec} \quad b_1 = 3{,}15\,\text{Å}. \tag{1}$$

Jusqu'à présent, les polytypes correspondant aux valeurs de n : 2, 6 et 14 ont été découverts.

(*b*) La série monoclinique M, dont les polytypes possèdent les mêmes paramètres a et c et pour lesquels le paramètre b et l'angle γ obéissent aux relations :

$$b \sin\gamma = nb_1 \quad \text{et} \quad b\cos\gamma = \frac{a_1}{3}. \tag{2}$$

Les observations par rayons X indiquent que n peut adopter les valeurs 2, 4, 6, 8, 10 et 12.

Jusqu'à présent, les structures des types 2 O, 6 O et 4 M ont été déterminées par diffraction de rayons X [2], [3], [4], tandis que les études des types R, 10 M et 14 O sont encore en cours. Toutefois, l'étude structurale des polytypes 6 M et 8 M n'est pas encore commencée et, de plus, l'étude des polytypes d'ordre supérieur est rendue difficile par suite de la grande dimension de la maille de leur réseau cristallin.

Tous les polytypes ainsi étudiés peuvent être considérés comme étant construits par un arrangement périodique de deux types de blocs, appelés S et T. La structure du polytype 2 O, dont la maille est constituée seulement d'un ensemble ST, peut être considérée comme la structure de base. Un modèle de sa structure est représenté figure 1.

Si, dans la maille, le nombre de blocs S est égal au nombre de blocs T, le réseau est orthorhombique (O); dans tous les autres cas le réseau est monoclinique (M). On appelle n le nombre total de blocs S ou T dans la maille élémentaire, ce qui mène aux symboles : 6 O, 12 M ... n O, n M.

Cette nomenclature est en accord avec les relations (1) et (2).

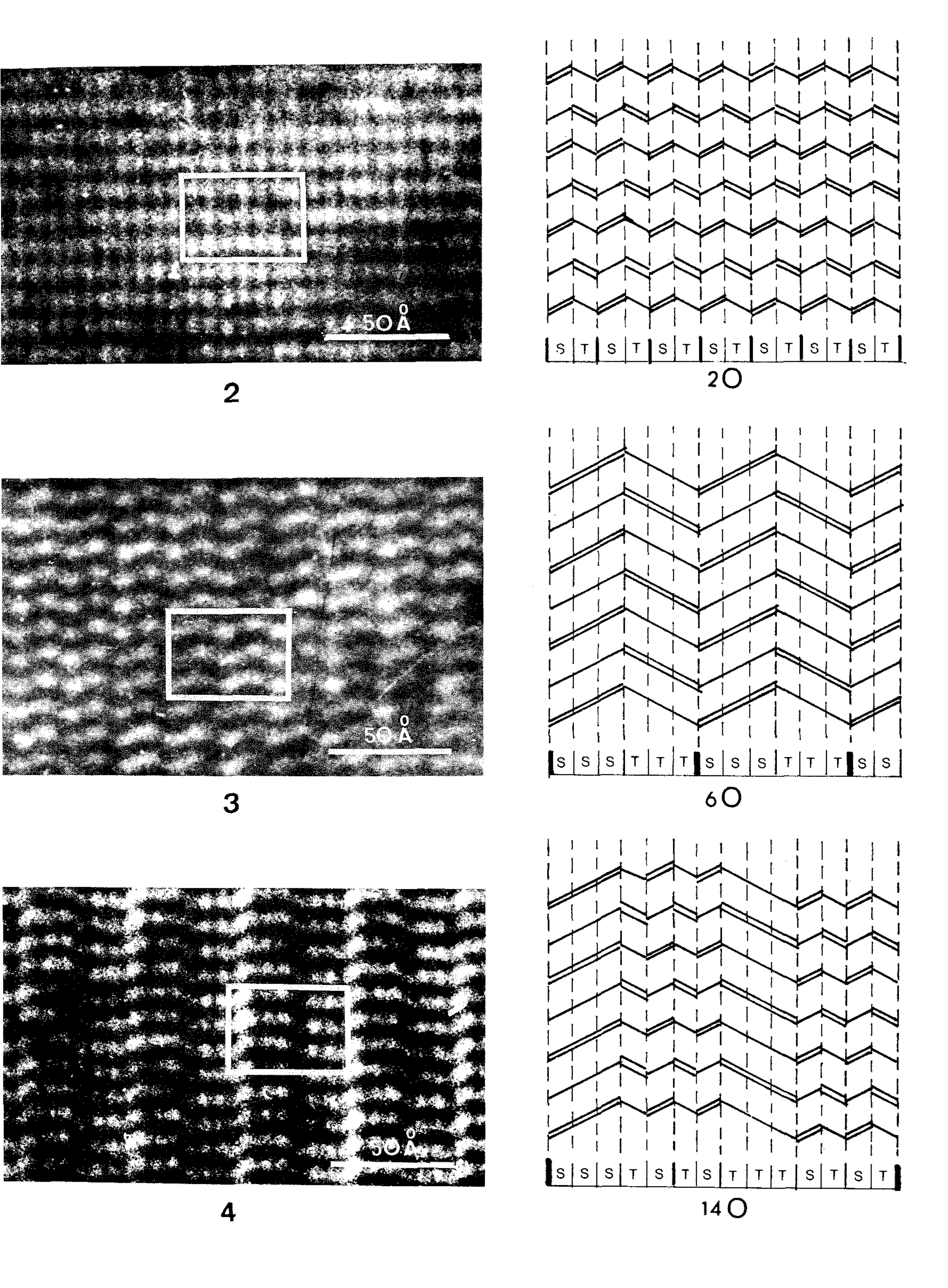
Explication des Planches

Planche I

Fig. 2 et 3. — Images directes des réseaux des deux polytypes de base 2 O et 6 O.

Fig. 4. — Un exemple plus compliqué : le 14 O.

Dans chaque cas la représentation simplifiée de la structure est juxtaposée afin de comparer l'image avec le modèle de structure. Les rectangles indiqués sur les photos correspondent à ceux des dessins de droite.


50 Å
S T S T S T S T S T S T S T
2
20
50 Å
S S S T T T S S S T T T S S
3
60
50 Å
S S S T S T S T T T S T S T
4
140

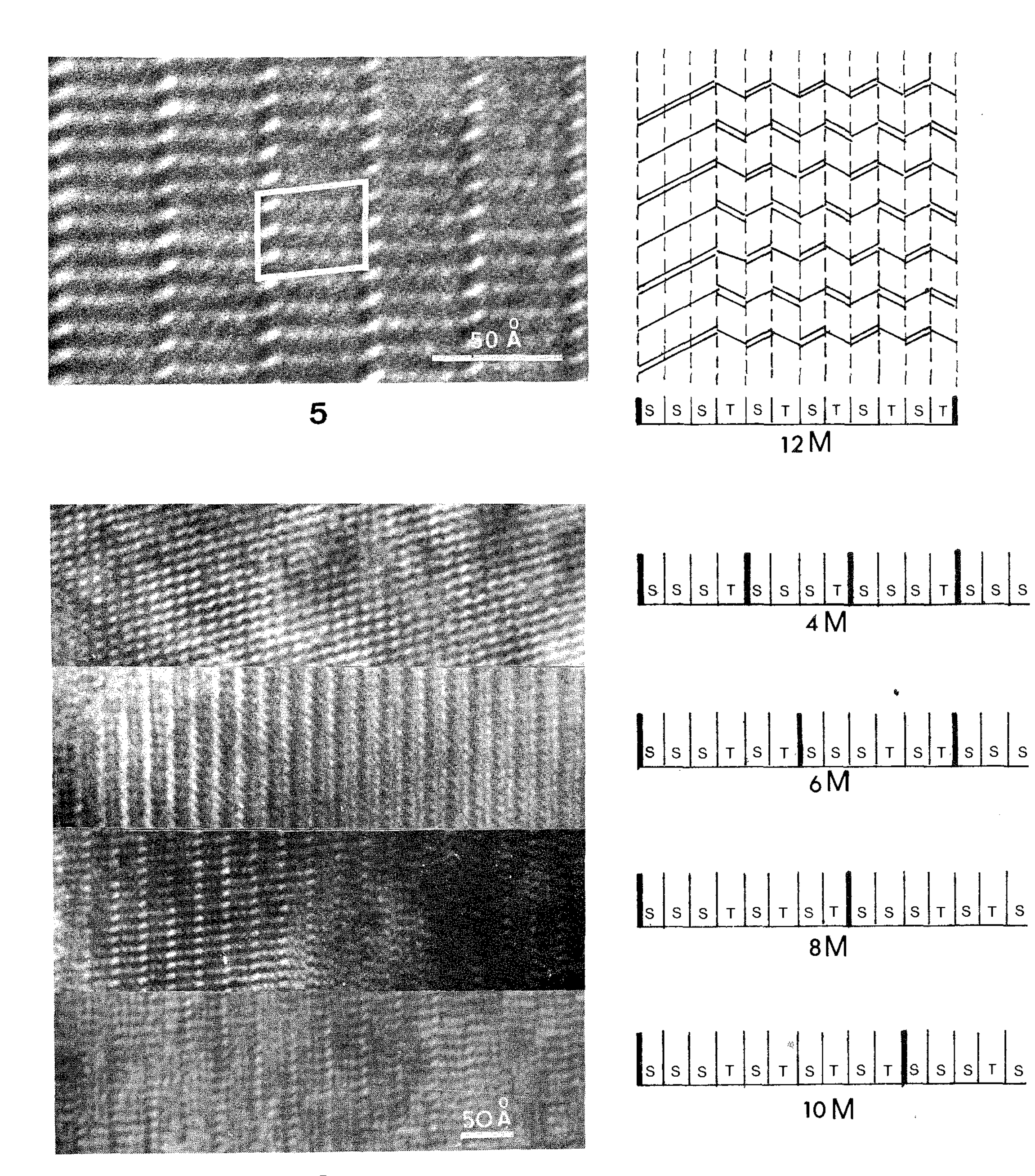

50 Å
5
S S S T S T S T S T S T
12 M
S S S T S S S T S S S T S S S
4 M
S S S T S T S S S T S T S S S
6 M
S S S T S T S T S S S T S T S
8 M
S S S T S T S T S T S S S T S
10 M
50 Å
6

Planche II

Fig. 5. — Le polytype YSeF 12 M.

Malgré sa nature compliquée, cette structure est directement interprétable à partir de l'image du réseau.

Fig. 6. — Quelques exemples de polytypes monocliniques : 4 M, 6 M, 8 M et 10 M.

Le symbole d'empilement est indiqué pour chaque exemple; il peut être directement « lu » à partir de l'image du réseau.

3. Résultats de l'étude par microscopie et diffraction électroniques. — (*a*) *Etablissement d'un code-image.* — L'interprétation des images directes de réseaux cristallins étant souvent compliquée par des effets de contraste, on a d'abord étudié les polytypes 2 O et 6 O pour deux raisons :

— Les structures de ces polytypes sont déjà connues par diffraction de rayons X : 2 O et 6 O ont respectivement un empilement ST et SSSTTT (*fig.* 2 et 3).

— Une comparaison des images, obtenues dans des conditions de diffraction bien déterminées, avec les structures connues permet d'établir le code-image.

Dans les micrographies à haute résolution d'échantillons 2 O, la maille du réseau est observée comme un rectangle de taille 6,3 Å sur 9,9 Å. Ces paramètres sont en accord avec les dimensions de la maille déterminées par diffraction de rayons X (*fig.* 2).

Les images du polytype 6 O sont caractérisées par des « parallélogrammes » dont les arêtes sont alternativement « montantes » et « descendantes » (*fig.* 3). Ceux-ci sont en relation directe avec les empilements SSS et TTT.

Les mailles élémentaires de tous les autres polytypes peuvent être considérées comme étant constituées d'unités ST, SSS, TTT, en nombre et succession appropriés. Ceci nous a permis d'étalonner le code-image qui rend possible la traduction des images en termes d'unités structurales S et T.

(*b*) En vue de contrôler le code-image, nous avons analysé des polytypes de structure connue, notamment 4 M, 10 M et 14 O. Des exemples sont montrés dans les figures 4 et 6. On déduit des images que l'empilement idéal est SSST pour le polytype 4 M, en accord avec la structure déjà publiée. Les polytypes 10 M et 14 O présentent les séquences d'empilement SSSTSTSTST et SSSTSTSTTTSTST, qui confirment les structures cristallines déjà établies, mais non encore publiées.

(*c*) *Observation de polytypes à structures inconnues.* — La méthode nous a alors permis d'établir la structure de plusieurs polytypes qui n'avaient pas encore été étudiés jusqu'à présent, tels que 6 M, 8 M et 12 M.

L'interprétation des images nous révèle respectivement les empilements SSSTST, SSSTSTST, SSSTSTSTSTST (*fig.* 5 et 6).

(*d*) *Observation de nouveaux polytypes.* — Par diffraction d'électrons, deux autres polytypes ont été découverts, 14 M et 16 O.

Des efforts sont en cours pour obtenir des images directes interprétables de ces deux polytypes, qui ne sont malheureusement trouvés qu'occasionnellement en syntaxie avec d'autres polytypes (12 M et 14 O).

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) C. Dagron, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 817.
(2) Nguyen-Huy-Dung, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 2095.
(3) Nguyen-Huy-Dung, C. Dagron et P. Laruelle, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 514.
(4) Nguyen-Huy-Dung, C. Dagron et P. Laruelle, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 519.

Laboratoire de Physique du Solide,
R. U. C. A.,
Middelheimlaan, 1,
B-2020 *Anvers, Belgique*
et
Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C.N.R.S., n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un hydroxyde et d'un oxyhydroxyde mixtes d'antimoine* V *et de cadmium.* Note (*) de Mme **Claude Lévy-Clément** et M. **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

En présence d'ammoniaque, à pH=11,5 précipite soit un oxyhydroxyde mixte $CdSbO(OH)_5\,xH_2O$ avec $x = 0{,}15$ pour une concentration **c** de Sb V de 0,25 M, soit un hydroxyde mixte $Cd_{1,25}Sb_{0,70}\,(OH)_6$ pour **c** = 0,005 M. Les diagrammes de diffraction X des deux antimoniates indiquent qu'ils sont cubiques et isotypes de $In\,(OH)_3$ et $CdSn\,(OH)_6$.

Il ressort de nos recherches antérieures que la méthode de « précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène » constitue une voie d'accès à de nouvelles phases hydroxydes mixtes contenant de l'étain tétravalent ou du plomb tétravalent et un métal divalent [(1), (4)]. Nous avons généralisé cette méthode à l'obtention de phases comportant de l'antimoine pentavalent et un métal divalent. La bibliographie ne signalant que quelques hydroxyantimoniates de formule $(M\,(H_2O)_x)\,(Sb\,(OH)_6)_2$ (M = Mg, Ni, Co, Ba) (13), nous avons choisi d'associer à Sb V, le cadmium que nous connaissons bien par nos essais antérieurs.

L'étude des solutions aqueuses d'antimoine [(5), (12)] montre que en fonction du pH et de la concentration **c**, l'antimoine V s'engage dans diverses formes anioniques. L'ion $Sb\,(OH)_6^-$ existe en solution pour $5 \leqq pH \leqq 14$; à pH inférieur à 5 et pour $c \geqq 10^{-3}$ atomes g/l, cet ion $Sb\,(OH)_6^-$ se condense; à pH $>$ 12 l'existence d'un ion de masse sensiblement égale à $Sb\,(OH)_6^-$ a été entrevue : il s'agirait de $SbO\,(OH)_5^{2-}$ (8). Pour éviter les phénomènes de condensation, nous avons choisi de réaliser la précipitation en milieu basique de pH $>$ 11. Mais à ces valeurs de pH, l'ion Cd^{2+} n'est pas stable et il faut l'engager dans un complexe qui soit stable dans ce domaine de pH.

Si le produit de solubilité d'un composé mixte antimoine V-divalent est atteint, la dissociation du complexe de Cd^{II} se produit (sens 2) :

$$Cd^{2+} + \text{complexant} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} [\text{Cd, complexant}]^{2+}$$

et le cation Cd^{2+} est libéré au fur et à mesure de la précipitation. Deux exigences contradictoires doivent être satisfaites pour choisir le complexant : à savoir que la stabilité du complexe formé doit être suffisante pour qu'il reste stable dans un domaine de pH élevé, et que cette stabilité ne doit pas être trop importante afin que le nombre d'ions divalents présents en solution soit assez élevé pour permettre d'atteindre le produit de solubilité du composé mixte recherché. Ces considérations nous ont conduit à choisir l'ammoniac NH_3 comme complexant.

Nous avons réalisé de nombreux essais de précipitation en faisant varier successivement la concentration en antimoine et en cadmium de 0,1 à 0,001 M, la concentration en ammoniaque de 3 à 1 M, le pH de 10 à 12 et la température de l'ambiante à l'ébullition. Chaque fois qu'une solution d'antimoine V est mise en présence d'une solution ammoniaquée de cadmium, un composé blanc précipite. Les produits obtenus montrent des spectres

de diffraction des rayons X similaires avec des raies relativement fines et intenses. La comparaison des diagrammes de différentes préparations montre un déplacement assez important de l'ensemble des raies. Ni la concentration en NH_3, ni le pH n'influent sur la position des raies; seule la concentration **c** en Sb V en est responsable. Quand **c** s'abaisse de 0,25 M à 0,005 M, l'ensemble des raies se déplace progressivement vers les petits angles. Pour une concentration **c** comprise entre ces limites, les raies se situent entre les positions extrêmes correspondant à $c = 0{,}25$ M (phase A) et $c = 0{,}005$ M (phase B) : ces raies se dédoublent à la suite du maintien du précipité au contact des eaux-mères, indiquant la présence d'un mélange des deux phases A et B.

Les conditions opératoires suivantes permettent de préparer la phase A et la phase B pures :

Phase A. — A une solution aqueuse de cadmium 0,1 M et d'ammoniaque 3 M, on ajoute lentement une solution de K Sb $(OH)_6$ 0,1 M et d'ammoniaque 3 M. Le pH de la solution finale est 11,4 à la température ambiante. Un précipité se forme immédiatement à froid. Les raies de diffraction du précipité sont relativement larges; ces raies s'affinent — sans se dédoubler — à la suite d'une ébullition de 30 mn au contact des eaux-mères.

Phase B. — Elle se forme dans les mêmes conditions que ci-dessus : seules diffèrent les concentrations en Cd et Sb qui valent toutes deux 0,004 M. La phase obtenue à froid est très bien cristallisée.

Les précipités sont recueillis sur verre fritté et lavés, par dispersion, à la soude diluée puis à l'alcool. Ils sont séchés au dessiccateur sous vide primaire pendant 24 h.

Les analyses chimiques réalisées par le service de microanalyse du C.N.R.S., les analyses thermiques différentielles, la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption infrarouge ([14]) conduisent aux formules chimiques suivantes : $CdSbO(OH)_5$ 0,15 H_2O pour la phase A et $Cd_{1,25}Sb_{0,70}(OH)_6$ pour la phase B.

L'étude des spectres de diffraction montre que ces deux antimoniates sont isotypes de $In(OH)_3$ et de $CdSn(OH)_6$ [(15), (16)]. Ils sont tous deux cubiques. Les paramètres de maille, mesurés à l'aide d'un diffractomètre à compteur « Philips », le silicium étant utilisé comme étalon interne, valent :

$$a = 7{,}885 \pm 0{,}002\ \text{Å} \quad \text{pour} \quad CdSbO(OH)_5,\ 0{,}15\,H_2O\ (A),$$
$$a = 7{,}971 \pm 0{,}002\ \text{Å} \quad \text{pour} \quad Cd_{1,25}Sb_{0,70}(OH)_6 \quad (B).$$

Le choix du groupe d'espace pour chaque composé n'est pas aisé, car Cd^{+2} et Sb^{+5} sont isoélectroniques. Seule une étude cristallographique approfondie, actuellement en cours ([14]) permettra de choisir entre I m 3 et P *n* 3.

Ces résultats permettent d'avancer quelques explications : 1° La mise en évidence de $CdSbO(OH)_5$, premier oxyhydroxyantimoniate connu, apporte une confirmation à l'hypothèse de Jander de la présence en milieu basique de l'espèce $[SbO(OH)_5^{2-}]$ ([8]). De nos études, il ressort que l'anion $[SbO(OH)_5^{2-}]$ est présent en milieu basique à pH = 11,5 et pour une concentration en antimoine de 0,1 M.

2° La phase $Cd_{1,25}Sb_{0,70}(OH)_6$, obtenue lorsque $[Sb(OH)_6^-]$ est présent en solution (pH = 11,5 et $c = 0{,}005$ M) est nettement différente des phases $M(H_2O)_x\ [Sb(OH)_6]_2$ signalées précédemment. Il semble que la responsabilité en revienne au pH.

Le succès obtenu lors de l'application de la méthode de « précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène » au système Sb^{V}-Cd^{II} permet de penser que d'autres phases analogues, mettant en jeu un autre métal divalent, pourront être synthétisées.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, Brevet français n° 66.691, 23 juin 1966.
(2) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3668.
(3) C. Lévy-Clément et I. Morgenstern-Badarau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 316.
(4) M. Noguerol-Perez, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 127.
(5) G. Jander, *Koll. Z.*, 23, 1918, p. 122.
(6) G. Jander et K. Brandt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 147, 1925, p. 5.
(7) G. Jander et W. Brüll, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 158, 1926, p. 327.
(8) G. Jander et H. J. Ostmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 315, 1962, p. 241, 250.
(9) G. Carpeni et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 42, 1945, p. 149.
(10) P. Souchay et D. Peschanski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 439.
(11) J. Lefebvre et H. Maria, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2400, 3121 et 4219.
(12) J. Lemerle et J. Lefebvre, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1389.
(13) J. Beintema, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 56, 1937, p. 931.
(14) C. Lévy-Clément (à paraître).
(15) A. N. Christensen et N. C. Broch, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1046.
(16) I. Morgenstern-Badarau, *Thèse d'État*, Orsay, 1975.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Faculté des Sciences d'Orsay,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Structure moléculaire des nitrures de soufre bicycliques $S_{16}N_2$ et $S_{17}N_2$ à cycles couplés et du nitrure $S_{11}N_2$ à cycles condensés.* Note (*) de MM. **Henri Garcia-Fernandez, Henry G. Heal** et Mlle **Geneviève Teste de Sagey**, présentée par M. Georges Champetier.

Des nitrures de soufre ont été préparés par réaction des thioimines cycliques avec les chlorosulfanes.

L'étude par rayons X des monocristaux des nitrures $S_{16}N_2$, $S_{17}N_2$ et $S_{11}N_2$ révèle pour les deux premiers une conformation moléculaire à deux cycles octogonaux gauches, S_7N-) unis par une chaîne de deux à trois atomes de soufre. Dans $S_{11}N_2$ les deux cycles sont condensés autour d'un axe commun N—S—N. Pour les trois molécules les liaisons de l'azote avec les trois atomes de soufre contigus sont coplanaires.

On a étudié par spectrographie infrarouge la fréquence de vibration ν_{S-N} dans cette série de nitrures. On a mesuré les points de fusion pour démontrer sa corrélation avec la relaxation progressive de la liaison S—S extracyclique.

Rappelons brièvement que les nitrures de soufre $S_{16}N_2$ (1) et $S_{17}N_2$ (2) ont été préparés par réaction de la monoimine cyclique S_7NH avec les chlorosulfanes S_2Cl_2 ou S_3Cl_2; cette réaction s'effectue en milieu sulfocarbonique; elle s'écrit :

(A) 2 S_7NH + ClS_3Cl ⟶ $S_7N-S_3-NS_7$ + 2HCl

Si dans cette réaction on utilise la diimine $S_6(NH)_2$ [(1), (3)] et le sulfane S_5Cl_2 (3) on obtient $S_{11}N_2$ à cycles condensés, c'est-à-dire :

(B) $S_6(NH)_2$ + ClS_5Cl ⟶ $S_{11}N_2$ + 2HCl

Les nitrures formés sont purifiés par chromatographie sur gel de silice activée, puis recristallisés dans un mélange du sulfure de carbone et de tétrachlorure de carbone.

Les cristaux de $S_{16}N_2$ ont la forme d'octaèdres orthorhombiques de couleur rouge foncé; ceux de $S_{17}N_2$ ont la forme d'aiguilles monocliniques de couleur jaune foncé; ceux de $S_{11}N_2$ sont dimorphes et se présentent sous forme d'octaèdres monocliniques de couleur jaune (forme α) ou de lamelles incolores (forme β) aussi monocliniques.

Les liaisons de l'azote avec les trois atomes de soufre voisins sont coplanaires dans les trois nitrures; la somme des angles de liaison est très proche ou égale de 360°, pour les angles S—N—S :

S_1—N 1,67 Å ($S_{11}N_2$); 1,70 Å ($S_{16}N_2$); 1,71 Å ($S_{17}N_2$)

On remarquera dans le nitrure $S_{11}N_2$ à cycles condensés que la liaison $N-S_1$ est plus courte que dans les deux autres nitrures à cycles couplés, ce qui révèle une interaction importante par électrons π entre soufre et azote dans le premier de ces nitrures.

Une autre remarque intéressante est le relâchement de la liaison $S-S$ de la chaîne extracyclique en passant de $S_{16}N_2$ à $S_{17}N_2$.

1,90 Å

$S_{16}N_2$.

2,04 Å 2,04 Å

$S_{17}N_2$.

Les vibrations infrarouges ν_{S-N} ainsi que les caractéristiques cristallographiques des molécules étudiées figurent dans le tableau suivant :

FORMULE		$S_{16}N_2$	$S_{17}N_2$	$S_{11}N_2$ α
STRUCTURE MOLECULAIRE		Cycles Couplés. F = 98,5°C	Cycles Couplés. F = 97°C	Cycles Condensés. F = 150°C
GROUPE SPATIAL.		Pbca.	$C2/c$.	$P2_1/c$.
PARAMÈTRES CRISTALLINS.		a = 10,593 Å b = 15,373 Å c = 21,558 Å V = 3510 Å^3	a = 14,542 Å b = 16,029 Å c = 8,303 Å β = 110° V = 1819 Å^3	a = 8,51 Å b = 14,18 Å c = 10,92 Å β = 115° V = 1193 Å^3
Z.		8	4	4
DENSITÉ. g/ml	Calculée	2,050	2,093	2,096
	Observée	2,03	2,07	2,08
M.	Calculée	541,07	573,13	380,73
	Observée	536,1	568,8	374,3
PARAMÈTRES MOLECULAIRES	d Å	$S-S = 2,04$ $S_1-S_2 = 1,98$ $S-N = 1,70$	$S_1-S_2 = 2,04$ $S_5-N = 1,71$ $S_2-S_3 = 2,04$ $S_7-S_8 = 2,04$ $S_1-N = 1,70$	$S-S = 2,04$ Å $S_1-N = 1,67$ $S_2-N = 1,71$
	∢	$N-S_1-S_2 = 106°$ $S-S-S = 108°$ $S_1-N-S_3 = 121°$ $S_1-N-S_4 = 117°$	$S_1-S_2-S_3 = 107°$ $S_1-N-S_5 = 118°$ $S_6-S_7-S_8 = 108°$ $S_1-N-S_6 = 122°$	$N-S_1-N = 115,5°$ $S_2-N-S_3 = 117°$ $S_1-N-S_2 = 121,5°$ $S-S-S = 108°$
SPECTRE I.R. cm^{-1} $\nu = S-N$	Forte	761	775	776
	faible	790	800	733

Le relâchement des liaisons $S-N$ et $S-S$ dans la série des nitrures bicycliques se traduit d'une part par une diminution progressive des points de fusion et d'autre part par une variation de la fréquence de vibration infrarouge ν_{S-N}. Le tableau suivant dans lequel figure tous les nitrures bicycliques actuellement connus, est démonstratif à cet égard.

TABLEAU

		$S_{11}N_2$	$S_{15}N_2$	$S_{16}N_2$	$S_{17}N_2$	$S_{19}N_2$
Nitrure		$S_{11}N_2$	$S_{15}N_2$	$S_{16}N_2$	$S_{17}N_2$	$S_{19}N_2$
F (°C +)		150	137	98,5	97	16
Spectre infrarouge ν_{S-N}	F	776	745	760	775	778
	f	733	772	790	800	805

Nous nous proposons de compléter ce travail par l'étude de la structure du nitrure $S_{15}N_2$.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

([1]) M. BECKE-GOEHRING, H. JENNE et V. REKALIC, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 855.
([2]) H. GARCIA-FERNANDEZ, H. G. HEAL et M. S. SHAHID, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 60.
([3]) H. GARCIA-FERNANDEZ, H. G. HEAL et G. TESTE DE SAGEY, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 323.

C. N. R. S.,
Groupe de Laboratoires de Bellevue-Meudon,
Équipe de Chimie,
(Molécules minérales cycliques),
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue*

et

Department of Chemistry,
The Queen's University of Belfast,
Northern Ireland,
Grande-Bretagne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les monophosphates d'étain-IV* $M^ISn_2(PO_4)_3$ *et* $M^{II}M^{III}Sn(PO_4)_3$. Note (*) de MM. **René Perret** et **Abdelhamid Boudjada**, présentée par M. Louis Néel.

Les phosphates triples $M^{II}M^{III}Sn(PO_4)_3$, M^{III} : Cr et Fe, M^{II} : Ca, Sr et Ba sont isotypes des phosphates doubles $M^ISn_2(PO_4)_3$, M^I : Li, Na, Ag, K, Rb, et Tl. Ils cristallisent dans une maille rhomboédrique de groupe spatial R $\bar{3}$ *c*, caractérisée par un angle α compris entre 58 et 53°.

Les premiers composés appartenant à la famille des monophosphates de formule générale $M^I M_2^{IV}(PO_4)_3$, ont été identifiés et étudiés à partir de 1965, avec M^{II} : Zr, Hf, Th et U par Matkovic [(1) à (5)]. Masse a ensuite préparé les composés correspondants de titane-IV (6).

Les études structurales ont montré que ces composés se divisent en deux groupes distincts. Les sels contenant les ions tétravalents les plus gros : thorium (r = 0,99 Å) et uranium (r = 0,93 Å), cristallisent dans une maille monoclinique (C 2/*m* ou C *c*) [(7), (8)]. Lorsqu'ils contiennent des ions tétravalents plus petits, titane (r = 0,68 Å), zirconium (r = 0,80 Å) ou hafnium (r = 0,81), leurs mailles sont rhomboédriques (R $\bar{3}$ *c*) [(9), (10)]. Les composés d'étain-IV (r = 0,71 Å) qui vont être étudiés, entrent dans ce dernier groupe.

Les monophosphates $M^ISn_2(PO_4)_3$ ont été obtenus pour M^I : Li, Na, Ag, K, Rb, et Tl. La calcination au voisinage de 950°C, pendant une vingtaine d'heures, de mélanges homogènes de $M_2^ICO_3$, SnO_2 et $(NH_4)_2HPO_4$, dans les proportions données par la réaction :

$$M_2^ICO_3 + 4\,SnO_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,M^ISn_2(PO_4)_3 + 12\,NH_3 + CO_2 + 9\,H_2O$$

permet de les préparer sous forme de poudres microcristallines.

Les composés de sodium et de potassium ont pu être isolés sous forme de petits monocristaux presque cubiques en refroidissant très lentement, après les avoir portés vers 1 000°C, les mélanges correspondants dispersés dans le polyphosphate M^IPO_3.

Les diffractogrammes de poudre ont une allure semblable, ce qui traduit l'existence d'une isotypie aussi bien entre les composés d'étain-IV qu'entre ceux-ci et les composés des séries déjà connues de zirconium et de hafnium : tous sont rhomboédriques et la détermination de la structure type, effectuée sur $NaTi_2(PO_4)_3$ (9) et $KZr_2(PO_4)_3$ (10), conduit à la décrire dans le groupe spatial R $\bar{3}$ *c*.

Le tableau I rassemble les paramètres cristallins des composés $M^ISn_2(PO_4)_3$; la maille rhomboédrique contient toujours Z = 2 groupements formulaires.

A la suite d'une étude de Masse (11), nous avons montré que les monophosphates triples $M^{II}M^{III}Ti(PO_4)_3$, M^{III} : Cr et Fe; M^{II} : Ca, Ba et Sr peuvent être considérés comme résultant de la substitution de Ti et M^I par M^{II} et M^{III} dans la mesure où l'électroneutralité étant conservée, les ions échangés présentent des propriétés voisines compatibles avec l'édifice cristallin.

Il en est de même pour les composés d'étain-IV. La méthode de synthèse précédente reste applicable, chauffage vers 1 000°C, pendant une vingtaine d'heures, de mélanges homogènes de sels pulvérisés :

$$2\,M^{II}CO_3 + M_2^{III}O_3 + 2\,SnO_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,M^{II}M^{III}Sn(PO_4)_3 + 12\,NH_3 + 2\,CO_2 + 9\,H_2O$$

avec M^{II} : Ca, Ba et Sr; M^{III} : Cr et Fe.

Les dépouillements de leurs diffractogrammes de poudre s'effectuent aisément dans une maille multiple hexagonale : seules sont observées les raies qui obéissent à la condition rhomboédrique générale $-h+k+l = 3\,n$ ainsi qu'à la condition particulière $1 = 2\,n$ pour (001).

TABLEAU I

Paramètres cristallins des monophosphates $M^I\,Sn_2(PO_4)_3$.
$R\,\bar{3}\,c$, Z = 2.

	a (Å)	α	V (Å³)
$LiSn_2\,(PO_4)_3$	8,922	56°33′	462
$NaSn_2\,(PO_4)_3$	8,981	56 33	471
$AgSn_2\,(PO_4)_3$	9,036	56 02	472
$KSn_2\,(PO_4)_3$	9,223	53 49	475
$RbSn_2\,(PO_4)_3$	9,332	53 00	481
$TlSn_2\,(PO_4)_3$	9,371	52 57	486
σ	± 0,004	± 06′	± 1

TABLEAU II

Paramètres cristallins des monophosphates $M^{II}M^{III}Sn\,(PO_4)_3$.
$R\,\bar{3}\,c$, Z = 2.

	a (Å)	α	V (Å³)
$CaCrSn\,(PO_4)_3$	8,834	57°42′	462
$CaFeSn\,(PO_4)_3$	8,883	57 51	471
$SrCrSn\,(PO_4)_3$	9,025	55 05	460
$SrFeSn\,(PO_4)_3$	9,040	55 27	467
$BaCrSn\,(PO_4)_3$	9,205	53 14	464
$BaFeSn\,(PO_4)_3$	9,251	53 16	472
σ	± 0,004	± 06′	± 1

Les valeurs affinées des paramètres sont données dans le tableau II. L'augmentation de l'encombrement de l'ion M^{2+} se traduit par une diminution de l'angle α de 58 à 53° environ, semblable à celle observée pour les monophosphates $M^ISn_2\,(PO_4)_3$ en passant du lithium au thallium.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) B. MATROVIC et M. SLJUKIC, *Croat. Chim. Acta*, 37, 1965, p. 115.

(2) B. MATROVIC, M. SLJUKIC et B. PRODIC, 2nd *Yugoslav Conferences of Pure and Applied Chemistry*, Belgrad, juin 1966; *Croat. Chim. Acta*, 38, 1966, p. 69.

(3) M. SLJUKIC, B. MATKOVIC, B. PRODIC et S. SCAVNICAR, *Croat. Chim. Acta*, 39, 1967, p. 145.

(4) B. MATKOVIC, B. PRODIC et M. SLJUKIC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1777.

(5) M. LAUGT, *J. Appl. Crystallog.*, 6, 1973, p. 299.

(6) R. MASSE, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.*, 93, 1970, p. 500; *Thèse*, Grenoble, 1974, C. N. R. S., n° AO 10307.

(7) B. MATKOVIC, M. SLJUKIC et S. W. PETERSON, *Croat. Chim. Acta*, 40, 1968, p. 147.

(8) B. MATKOVIC, B. KOJIC-PRODIC, M. SLJUKIC, M. TOPIC, R. D. WILLET et F. PULLEN, *Inorg. Chim. Acta*, 4, 1970, p. 571.

(9) L. O. HAGMAN et P. KIERKEGARD, *Acta Chim.* Scand. Denm., 22, 1968, p. 1822.

(10) M. SLJUKIC, B. PRODIC, B. MATKOVIC et D. ANDERSON, Z. *Kristallogr. Dtsch*, 130, 1969, p. 148.

(11) R. MASSE, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 405.

(12) A. BOUDJADA et R. PERRET, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 31.

Laboratoire de Chimie des Matériaux,
Institut de Chimie,
Université de Constantine,
Constantine, Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des thiazépines. Synthèse et étude de la benzo*-6.7 *tétrahydrothiazépine*-1.4. Note (*) de M. **Roger Boudet** et Mme **Danièle Bourgoin-Legay**, présentée par M. Georges Champetier.

Accompagnant son mode de synthèse, les auteurs fournissent ici l'étude par voie chimique et spectrographique d'un composé nouveau de la série des thiazépines ainsi que celle de quelques-uns de ses dérivés.

La méthode de préparation utilisée est dérivée de celle du cycle fondamental des 4H-benzothiazines-1.3 ([1]). On fait ici agir du dibromo-1.2 éthane sur le dérivé N, S-dibromo-magnésien de la mercapto-2 benzylamine ([2]). Le processus schématique pourrait ainsi se développer :

$$C_6H_4(CH_2{-}NH{-}MgBr)(S{-}MgBr) \xrightarrow{Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br} C_9H_{11}NS \text{ (benzothiazépine, NH, S)} + 2\,MgBr_2$$

La réaction s'accompagne, en fait, de la formation de molécules plus complexes non encore identifiées.

Le réactif organo-magnésien a été préparé au départ de 5,6 g de magnésium que l'on recouvre de 100 ml de THF puis additionne d'une solution de bromure de *n*-propyle (29,6 g) dans le THF (80 ml).

La solution de magnésien étant refroidie dans l'eau glacée, on introduit par petites fractions 14 g de chlorure de mercapto-2 benzylammonium. La réaction est achevée par chauffage à ébullition douce durant 5 h.

La solution jaune obtenue est additionnée en une seule fois, à la température ordinaire, de 15 g de dibromo-1.2 éthane. Une réaction modérée s'observe que l'on achève en chauffant au bain-marie à 70° durant 2 h.

Le contenu du ballon réactionnel est repris par 500 ml d'eau qui, en dissolvant les sels minéraux, permet la séparation d'une phase organique contenant notamment la base attendue; la séparation d'ailleurs difficile, est facilitée par l'addition de la quantité nécessaire d'éther.

La distillation fractionnée de l'ensemble organique permet d'isoler la benzo-6.7 tétrahydrothiazépine-1.4 sous forme d'un liquide incolore d'odeur caractéristique agréable.

$E_{0,35}$ 88°, Rdt 2,5 g environ soit 18 %.

Analyses $C_9H_{11}NS$: calculé %, C 65,41; H 6,71; N 8,48; S 19,41; trouvé %, C 65,34; H 6,69; N 8,56; S 19,19.

Il est également possible d'isoler la thiazépine dans des conditions de grande pureté par passage préalable par le dérivé N-benzoylé correspondant et hydrolyse de celui-ci comme il est dit plus loin. La précipitation du dérivé est immédiate dès lors qu'on agite la solution organique primitive, en suspension dans une solution froide de soude à 30 % (200 ml), avec du chlorure de benzoyle (12 ml). Il se dépose aussi à la longue un produit

secondaire de la réaction de formation sons forme d'un liquide huileux jaune, très dense, non distillable et qui se refuse à cristalliser. Sans réaction avec le chlorure de benzoyle, cette substance a un caractère basique très net démontré par le précipité immédiat qu'elle fournit avec l'acide picrique. Sa purification impossible rendrait hasardeuse toute hypothèse quant à son identité. Celle de la tétrahydrothiazépine est par contre parfaitement confirmée par les dérivés qu'elle fournit et l'étude spectrographique qui a suivi.

Picrate. — Sa formation en milieu alcoolique est très lente. F = 157°.

Analyse $C_{15}H_{14}O_7N_4S$: calculé %, C 45,68; H 3,55; N 14,21; S 8,12; trouvé %, C 44,49; H 3,60; N 14,33; S 7,82.

Chlorhydrate. — Un courant de HCl sec dans la solution éthérée parfaitement anhydre de thiazépine provoque la précipitation immédiate d'un solide blanc malheureusement instable à l'air.

Dérivé N-*benzoylé.* — Obtenu comme il est dit plus haut. Solide blanc purifié dans le benzoate d'éthyle. F = 204,5°.

Analyse $C_{16}H_{15}NOS$: calculé %, C 71,34; H 5,62; N 5,20; S 11,91; trouvé %, C 69,94; H 5,62; N 5,24; S 12,66.

Ce dérivé a montré une résistance tout à fait remarquable vis-à-vis des agents d'hydrolyse classiques. C'est ainsi que les solutions alcalines bouillantes, même concentrées, n'ont d'autre effet, après une action prolongée, que de restituer un produit plus pur qu'au départ. Seul l'acide sulfurique dilué à la concentration de deux parties d'acide pour une d'eau rompt la molécule en libérant la thiazépine primitive.

Données spectrographiques. — A. Spectres de masse.

Benzo-6,7 *tétrahydrothiazépine*-1,4.

Pic moléculaire. — Il se manifeste normalement pour une masse de 165. Il est très faible : 5 % environ.

Pic de base. — Il apparait à M = 135 (P+1 = 50, P+2 = 45). Il s'agit sans nul doute de benzisothiazole dont nous avions déjà noté la présence comme pic de base de la 4H-benzothiazine-1.3 ([3]) et qui résulterait ici d'un détachement préalable de l'enchaînement hydrocarboné en 2.3. Le schéma vraisemblable pourrait être le suivant :

A noter que le pic 122 caractéristique des 4H-benzothiazines-1.3 ([3]) est presque totalement absent ici (moins de 2 %). Sa disparition s'explique parfaitement à la lumière du mécanisme retenu qui paraît ici irréalisable.

On remarque par contre la présence très importante des fragments 108 (80 %) (P+1 = 14, P+2 = 6,6) et 91 (ion tropylium) (80 %) (P+1 = 8,4, P+2 = 4,2) également présents dans les thiazines-1.3, mais en proportions beaucoup plus faibles.

Dérivé N-*benzoylé.* — En dehors du pic de base apparu ici pour M = 105 (ion benzoyle) et du pic moléculaire à 269 qui représente 32 % du premier, nous retiendrons seulement, parce que révélatrice de la structure, la présence d'un fragment à M = 241 (16 %) (P+1 = 4, P+2 = 2). Elle peut s'interpréter encore par le détachement du tronçon hydrocarboné en 2.3 :

$CH_2-\overset{\oplus}{N}-CO-C_6H_5$, CH_2, $\underline{S}-CH_2$ ⟶ $CH_2-\underline{N}-CO-C_6H_5$, $\underline{S}-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$ ⟶ $CH_2-\underline{N}-CO-C_6H_5$, $\underline{S}^{\oplus}$

(241) + $CH_2{=}CH_2$

B. RMN. — En dehors des protons benzéniques qui apparaissent normalement autour de $7{,}5.10^{-6}$, du groupement méthylénique en 5 par un singulet à $4{,}45.10^{-6}$, on remarque surtout l'existence à $3{,}57.10^{-6}$ d'un pic très aigu attribuable au proton azoté. Quant aux méthylènes en 2 et 3 ils ne se manifestent clairement que dans le spectre du dérivé N-benzoylé par un ensemble de 2 raies de hauteurs d'ailleurs très inégales à 3,28 et $3{,}35.10^{-6}$.

(*) Séance du 24 novembre 1975.

(1) D. Bourgoin-Legay et R. Boudet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 372.
(2) R. Boudet et D. Bourgoin-Legay, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 596.
(3) D. Bourgoin-Legay, G. Le Page et R. Boudet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1381.

Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences de Dakar,
Sénégal.

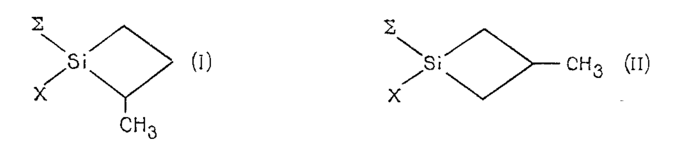
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium : action des organomagnésiens sur les diméthyl-*1.2 *alcoxy-*1 *silacyclobutanes.* Note (*) de MM. **Jacques Dubac**, **Pierre Mazerolles** et **Pierre Fagoaga**, présentée par M. Henri Normant.

Contrairement aux alcoxysilanes qui donnent généralement avec le bromure d'allylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium des réactions avec inversion de la configuration du silicium, les alcoxysilacyclobutanes conduisent à un processus stéréospécifique de rétention de configuration; les organomagnésiens alkylés et le bromure de phénylmagnésium font intervenir, comme avec les autres alcoxysilanes, la rétention de configuration du silicium.

Au cours des travaux antérieurs [(1), (2)] nous avons proposé des méthodes de synthèses stéréosélectives de diméthyl-1.2 (ou 1.3) silacyclobutanes dans le but d'analyser la stéréochimie des réactions d'insertion au niveau de la liaison Si–C cyclobutanique [(3) à (5)]. Ces composés se prêtent également à l'étude de la stéréochimie des réactions de substitution impliquant l'atome de silicium.

S'il paraît délicat d'analyser la stéréochimie des réactions de substitution à partir des chloro-1 silacyclobutanes par suite de leur grande facilité de stéréomutation [(1), (2), (6)], la plupart des autres dérivés à liaison Si–H, Si–O, Si–N ou Si–F conduisent à des réactions de substitution stéréospécifiques orientées vers la rétention de configuration de l'atome de silicium [(2), (7)].

Nous avons montré que l'alcoolyse et l'aminolyse des chloro-1 silacyclobutanes des types (I) et (II) sont stéréosélectives (1), et font intervenir un processus de stéréomutation de ces chlorures au sein du milieu réactionnel.



Ainsi, l'alcoolyse ou l'aminolyse du diméthyl-1.2 chloro-1 silacyclobutane [(I), $\Sigma = CH_3$, X = Cl] enrichi en isomère Z (64 %) conduit à des dérivés substitués présentant un rapport d'isomères Z/E de $20/_{80}$ à $10/_{90}$ (1), ce qui correspondrait à une inversion de la configuration du silicium. Les mêmes réactions sur le méthyl-2 chloro-1 silacyclobutane [(I), Σ = H, X = Cl, Z/E = $45/_{55}$] conduisent à des dérivés alcoxylés ou aminés de configuration E prédominante (Z/E = $25/_{75}$ à $15/_{85}$), et sur le méthyl-3 chloro-1 silacyclobutane [(II), Σ = H, X = Cl, Z/E = $60/_{40}$] à des dérivés de configuration Z prédominante (Z/E = $65/_{35}$ à $73/_{27}$), ce qui impliquerait une rétention de la configuration du silicium. En fait, comme le prouvent la stéréosélectivité de toutes ces réactions d'alcoolyse et d'aminolyse (enrichissement des rapports Z/E), et les travaux précédemment réalisés (1), les rapports d'isomères résultant de ces substitutions n'ont aucune signification quant au processus stéréochimique réellement mis en jeu. Toutefois, Cartledge et coll. (7), lors de la réduction par $LiAlH_4$ du diméthyl-1.2 chloro-1 silacyclobutane (Z/E = $20/_{80}$), ont caractérisé une rétention de configuration du silicium, alors que la réduction d'autres chlorosilanes (8), même cycliques à cinq (9) ou six chaînons (10), implique l'inversion de la configuration de cet atome.

Nous avons envisagé de choisir, dans le cadre de ce travail, des substrats silacyclobutaniques qui ne subissent pas de stéréomutation dans le milieu réactionnel, ce qui est le cas des dérivés alcoxylés lors de l'action des organomagnésiens [(2), (10), (11)]. Les diméthyl-1.2 alcoxy-1 silacyclobutanes réagissent sur les organomagnésiens plus facilement que les autres alcoxysilanes [(10) à (13)]; au reflux de la solution éthérée, les rendements des réactions de substitution dépassent 80 % :

CH3, RO, Si, CH3 —— 1) R'MgX, 2) H2O ——> CH3, R', Si, CH3

R = CH_3 [(III), Z/E = $^{20}/_{80}$] (1),
R = t-C_4H_9 [(IV), Z/E = $^{10}/_{90}$] (1),

R' = C_2H_5 (V), n-C_3H_7 (VI), i-C_3H_7 (VII), n-C_4H_9 (VIII), C_6H_5 (IX), $CH_2 = CHCH_2$ (X), $C_6H_5CH_2$ (XI).

Les organomagnésiens sont préparés à partir des bromures correspondants, sauf pour le dérivé benzylique (X = Cl).

Toutes ces réactions sont stéréospécifiques et ont lieu avec rétention de la configuration du silicium. Le rapport des isomères Z et E dans les composés alcoxylés de départ est déterminé par chromatographie et par spectrométrie de RMN (1), et, dans les produits (V) à (XI), d'après l'allure des signaux des protons $SiCH_3$ en RMN, de telle façon que les corrélations de configuration dans une même série de silacyclobutanes soient aisément établies [(1), (2), (7)].

A partir du composé (III), Z/E = $^{20}/_{80}$, présentant deux signaux de RMN pour le groupement $SiCH_3$, le plus intense étant à champ fort (δ $SiCH_3$ = 0,17 et 0,22.10^{-6}, singulets d'intensités relatives $^{80}/_{20}$), l'action d'un organomagnésien conduit à un composé (V) à (XI) dans lequel le groupement $SiCH_3$ est responsable de deux singulets (tableau) dont le plus intense est toujours situé à champ fort. Le rapport des intensités permet de calculer la stéréospécificité de la réaction de substitution. A partir du composé (IV), Z/E = $^{10}/_{90}$, présentant le même isomère préférentiel que le composé (III), les résultats stéréochimiques des réactions de substitution par les organomagnésiens sont tout à fait comparables.

Les dérivés (V) à (XI) ont été préparés par ailleurs à l'aide du diméthyl-1.2 chloro-1 silacyclobutane et des organomagnésiens correspondants, afin d'obtenir des mélanges d'isomères voisins de $^{50}/_{50}$ et d'identifier sans ambiguïté dans les réactions précédentes l'isomère le moins abondant.

Parmi ces résultats, ceux relatifs à la stéréochimie des réactions du bromure d'allylmagnésium et du chlorure de benzylmagnésium sur les alcoxysilacyclobutanes (III) et (IV) peuvent paraître surprenants, puisque ces organomagnésiens conduisent, aussi bien sur un alcoxysilane linéaire (11) que cyclique à six chaînons (10), à une inversion de la configuration du silicium. Il faut noter que nous avons déjà observé (2) :

— une rétention prédominante de la configuration du silicium, contrairement à la stéréochimie mise en évidence sur d'autres alcoxysilanes [(14), (15)], lors de la fluoration du diméthyl-1.3 t-butoxy-1 silacyclobutane;

— une rétention totale de configuration du silicium lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium, du butyllithium et de l'hydrure $LiAlH_4$ sur les alcoxy-1 silacyclobutanes, comme sur les autres alcoxysilanes.

TABLEAU

Stéréochimie de quelques réactions d'organomagnésiens avec les alcoxysilacyclobutanes (III) *et* (IV)

Produit obtenu	É (°C/mmHg)	δ $SiCH_3$ (Z) ([c]) (singulet)	δ $SiCH_3$ (E) ([c]) (singulet)	Z/E ([a])	Z/E ([b])
V	$123\text{-}125/_{760}$	0,20	0,17	$21/_{79}$	$10/_{90}$
VI	$71\text{-}73/_{65}$	0,20	0,17	$21/_{79}$	$12/_{88}$
VII	$69\text{-}71/_{60}$	0,15	0,14	$22/_{78}$	$12/_{88}$
VIII ([1])	$92\text{-}95/_{60}$	0,20	0,18	$20/_{80}$	$10/_{90}$
IX	$95\text{-}98/_{30}$	0,47	0,45	$20/_{80}$	$10/_{90}$
X	$85\text{-}88/_{100}$	0,23	0,20	$21/_{79}$	$12/_{88}$
XI	$112\text{-}115/_{25}$	2,25 ([d])	2,20 ([d])	$21/_{79}$	$11/_{89}$

([a]) A partir de (III), Z/E = $20/_{80}$; ([b]) à partir de (IV), Z/E = $10/_{90}$; ([c]) déplacement chimique par rapport au TMS; ([d]) δ $SiCH_2$ (C_6H_5), les signaux $SiCH_3$ étant confondus à δ = $0{,}13.10^{-6}$.

Par conséquent, la réaction de substitution d'un groupement alcoxy dans un silacyclobutane met en jeu un processus de rétention de la configuration du silicium, même si le réactif utilisé (BF_3, C_3H_5MgBr, $C_6H_5CH_2MgCl$) conduit à une inversion de configuration avec d'autres alcoxysilanes. L'interprétation de cette orientation stéréochimique très marquée par une contrainte excluant toute position équatoriale du cycle silacyclobutanique dans un état de transition bipyramidal trigonal du silicium [([2]), ([7])] est en accord avec les résultats proposés ici. D'autres réactions portant sur les organolithiens sont en cours.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

([1]) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 525; *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 749.
([2]) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3495; *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 759.
([3]) D. Seyferth, Houng-Min Shih, J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *J. Organometal. Chem.*, 50, 1973, p. 39.
([4]) J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1049.
([5]) C. S. Cundy, M. F. Lappert, J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1975 (sous presse).
([6]) B. G. McKinnie et F. K. Cartledge, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
([7]) B. G. McKinnie, N. S. Bhacca, F. K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, pp. 2637 et 6819.
([8]) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York, 1965.
([9]) F. K. Cartledge, J. M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Letters*, 1975 (sous presse).
([10]) R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 35, 1972, p. 51.
([11]) L. H. Sommer et W. D. Corte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5802.
([12]) C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
([13]) V. Bazant et V. Chvalovsky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York, 1965.
([14]) L. H. Sommer, J. D. Citron et G. A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4729.
([15]) R. Corriu et J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 349.

Laboratoire des Organométalliques,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des enthalpies d'hydratation des chlorures doubles* $CuCl_2$, 2 KCl; $CuCl_2$, 2 RbCl *et* $CuCl_2$, 2 NH_4Cl *par calorimétrie de dissolution.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Reggiani**, **Jean Bernard** et **René Perret**, présentée par M. Georges Champetier.

Des mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution dans l'eau à 25°C des chlorures doubles de cuivre d'une part et de potassium, rubidium et ammonium d'autre part permettent de déterminer les enthalpies d'hydratation de ces trois sels. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles déterminées par ailleurs par tensiométrie.

1. Dispositif expérimental. — Le calorimètre utilisé a été réalisé au laboratoire et est décrit par ailleurs ([1]). Il est bon, toutefois, de rappeler que, ce calorimètre permettant de réaliser des mesures différentielles, la comparaison de deux quantités de chaleur peut être faite directement dans l'appareil. De plus, les cellules étant dotées d'une résistance chauffante incorporée, il est possible d'étalonner dans les conditions mêmes de la mesure. Ces caractéristiques assurent une mesure précise de l'écart entre deux effets thermiques.

Pour les mesures d'enthalpie de dissolution, il a été nécessaire de lui adjoindre un système d'agitation. De par la géométrie des cellules, nous avons opté pour un croisillon oscillant dans un plan horizontal et actionné par un électroaimant.

Les produits à dissoudre sont placés dans un tube de verre surmontant le liquide contenu dans la cellule et ils sont isolés de l'atmosphère par des bouchons de caoutchouc. L'injection est réalisée grâce à une tige poussoir qui fait tomber le produit dans le solvant.

2. Principe des mesures. — Il est possible, en une seule mesure, de déterminer une enthalpie de réaction. En effet, considérons une réaction d'hydratation :

$$A_{(c)} + 2\,H_2O_{(liq)} \rightarrow A,\ 2\,H_2O_{(c)}.$$

La différence des enthalpies de dissolution de A et de A, 2 H_2O permet d'évaluer l'enthalpie de la réaction à condition que l'état final soit le même pour les deux solutions.

En pratique, nous dissolvons simultanément n moles du constituant A dans la cellule n° 1 et n moles de l'hydrate correspondant A, 2 H_2O dans la cellule n° 2. Les cellules contiennent le même volume d'eau. Il existe donc une dissymétrie du fait de l'apport d'eau par l'hydrate. Toutefois, l'examen de la précision obtenue sur les quantités de produits utilisés montre que l'on peut considérer que l'état final est le même dans chaque cellule. En effet, nous avons utilisé environ 1.10^{-4} mole de solide mesurée à 3 $^0/_{00}$ près et le volume d'eau est de 2 cm^3 déterminés à 2 $^0/_{00}$ près. Compte tenu de ces incertitudes, les solutions obtenues ont pour titre molaire :

$$\text{cellule n}^\circ 1 :\quad x_1 = (8{,}99 \pm 0{,}05)\,10^{-4},$$

$$\text{cellule n}^\circ 2 :\quad x_2 = (8{,}98 \pm 0{,}05)\,10^{-4}.$$

Il est donc légitime d'admettre que la variation d'enthalpie résultant du passage de l'une à l'autre des solutions est parfaitement négligeable.

3. ÉTUDE DES HYDRATES DU SULFATE DE CUIVRE. — Afin de préciser les performances que l'on peut attendre de la technique et de l'appareil utilisés, nous avons tout d'abord étudié les hydrates du sulfate de cuivre.

Nous avons déterminé les enthalpies d'hydratation des réactions suivantes :

(1) $$CuSO_4,\ H_2O_{(c)}+2\,H_2O_{(liq)} \rightarrow CuSO_4, 3\,H_2O_{(c)},$$

(2) $$CuSO_4, 3\,H_2O_{(c)}+2\,H_2O_{(liq)} \rightarrow CuSO_4, 5\,H_2O_{(c)},$$

(3) $$CuSO_4,\ H_2O_{(c)}+4\,H_2O_{(liq)} \rightarrow CuSO_4, 5\,H_2O_{(c)},$$

afin de les comparer avec les valeurs déduites des enthalpies standard de formation (2).

Les hydrates ont été obtenus comme suit :

– $CuSO_4$, H_2O est préparé en maintenant $CuSO_4$, 5 H_2O dans une étuve à 80°C;

– $CuSO_4$, 3 H_2O est obtenu en plaçant $CuSO_4$, 5 H_2O dans un dessicateur en présence d'anhydride phosphorique;

– $CuSO_4$, 5 H_2O est maintenu sous une tension de vapeur d'eau de l'ordre de 14 Torr.

Nous avons déterminé la teneur en eau des divers hydrates en mesurant la perte de poids consécutive à la déshydratation. Les résultats conduisent aux formules stœchiométriques à 10^{-2} mole d'eau près.

La granulométrie des produits a été contrôlée. La dimension des grains est inférieure à 40 μ.

Les enthalpies d'hydratation déterminées à 25°C et exprimées en $cal.mole^{-1}$ sont les suivantes :

$$\Delta H_1 = -6\,640 \pm 80,$$

$$\Delta H_2 = -5\,720 \pm 80,$$

$$\Delta H_3 = -1\,2310 \pm 100.$$

Chaque valeur est la moyenne de cinq mesures et un étalonnage par effet Joule est effectué pour chacune d'elles.

Ces valeurs, obtenues avec une précision de l'ordre de 1 %, sont en bon accord avec les données de la littérature (2) à savoir :

$$\Delta H_1 = -\ 6\,410\,cal.mole^{-1},$$

$$\Delta H_2 = -\ 5\,660\,cal.mole^{-1},$$

$$\Delta H_3 = -12\,070\,cal.mole^{-1}.$$

La cohérence de nos résultats peut être vérifiée par la relation $\Delta H_1+\Delta H_2 = \Delta H_3$:

$$\Delta H_1+\Delta H_2 = (-12\,360 \pm 160)\,\text{cal.mole}^{-1},$$

$$\Delta H_3 = (-12\,310 \pm 100)\,\text{cal.mole}^{-1}.$$

4. Étude de sels doubles de cuivre. — Ayant mis en évidence les possibilités de l'appareillage, nous avons entrepris une étude similaire portant sur des chlorures doubles de cuivre de formule générale : $CuCl_2$, 2 M Cl où M représente K, Rb et NH_4. Ces sels existent sous forme anhydre et sous forme de dihydrate. L'étude tensiométrique a été réalisée ([3]) et a permis de déterminer l'enthalpie d'hydratation de ces trois sels.

Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude par calorimétrie de dissolution afin de comparer les résultats obtenus par l'une ou l'autre de ces deux méthodes.

Les sels anhydres ont été obtenus par déshydratation à chaud de l'hydrate correspondant.

Les dihydrates ont été conservés à température ambiante sous une tension de vapeur d'eau de 14 Torr. Pour cette tension de vapeur, la stœchiométrie des hydrates est assurée, par contre, pour des tensions supérieures, ces sels sont très hygroscopiques.

Les conditions opératoires sont les mêmes que pour le sulfate de cuivre. Nous avons donc déterminé, à 25°C, les valeurs des enthalpies d'hydratation de ces trois sels.

$$CuCl_2,\ 2\,KCl_{(c)}+2\,H_2O_{(liq)} \rightarrow CuCl_2,\ 2\,KCl,\ 2\,H_2O_{(c)},$$

$$\Delta H = (-5\,970 \pm 60)\,\text{cal.mole}^{-1};$$

$$CuCl_2,\ 2\,RbCl_{(c)}+2\,H_2O_{(liq)} \rightarrow CuCl_2,\ 2\,RbCl,\ 2\,H_2O_{(c)},$$

$$\Delta H = (-7\,890 \pm 70)\,\text{cal.mole}^{-1};$$

$$CuCl_2,\ 2\,NH_4Cl_{(c)}+2\,H_2O_{(liq)} \rightarrow CuCl_2,\ 2\,NH_4Cl,\ 2\,H_2O_{(c)},$$

$$\Delta H = (-11\,120 \pm 140)\,\text{cal.mole}^{-1};$$

Il est nécessaire, afin de pouvoir comparer ces résultats avec ceux de R. Perret ([3]), de transposer la réaction d'hydratation par l'eau liquide en hydratation par l'eau vapeur, l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau étant égale à 10 520 cal.mole^{-1} dans les conditions standards ([2]).

Nous avons fait figurer sur le tableau ci-après nos résultats ainsi recalculés en regard de ceux de R. Perret.

Tableau

	Nos mesures en cal.mole^{-1}	Mesures de R. P. en cal.mole^{-1}
$CuCl_2$, 2 KCl	−27 010 ± 60	−27 000 ± 500
$CuCl_2$, 2 RbCl	−28 930 ± 70	−28 600 ± 500
$CuCl_2$, 2 NH_4Cl	−32 160 ± 140	−31 600 ± 500

On constate que les mesures concordent puisque les domaines d'incertitude se recouvrent. Toutefois, la dispersion des résultats est nettement plus faible lorsqu'ils sont obtenus par calorimétrie de dissolution. Ceci montre l'intérêt de la détermination directe des enthalpies d'hydratation par des mesures calorimétriques différentielles.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(¹) J.-C. Reggiani, G. Cudey et J. Bernard, *J. Chim. Phys.*, n° 2, 1973, p. 292.

(²) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (Technical Notes 270-3 et 4, Nat. Bur. Stand.).

(³) R. Perret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3190.

J.-C. R. et J. B. :

Laboratoire de Chimie physique,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon*

et

R. P. :

Institut de Chimie,
Université de Constantine,
Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de la flamme froide du méthane dans un système dynamique en absence d'initiateurs.* Note (*) de MM. **Bernard Mériaux** et **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Stabilisation d'une flamme froide de méthane dans un système dynamique en absence d'initiateurs. Cette flamme, difficile à obtenir, est observée en laissant dériver la température du réacteur jusqu'à l'établissement d'un régime stationnaire.

La plupart des composés hydrocarbonés présentent le phénomène de combustion froide. Toutefois les composés du début des séries homologues de la chimie organique semblent peu enclins à ce genre de combustion. C'est ainsi que les flammes froides du méthane n'ont été mises en évidence en système statique qu'en 1956 (1). De nombreuses études ont été effectuées par la suite, notamment à notre laboratoire (2). La stabilisation de

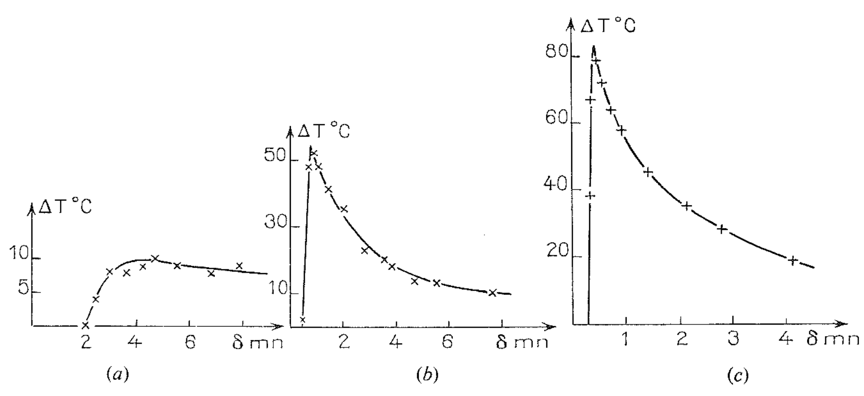


Fig. 1. — Variation de la température en fonction du temps de contact. Mélange CH_4-O_2-N_2 : 2/1/1. (*a*) T = 435°C, (*b*) T = 465°C, (*c*) T = 485°C.

la flamme froide en régime dynamique n'a été obtenue qu'en présence d'un initiateur (3). Cette difficulté est d'autant plus surprenante que la stabilisation des flammes froides est en général assez aisée à réaliser.

Le but de ce mémoire est de présenter une méthode expérimentale et des résultats concernant précisément la stabilisation des flammes froides du méthane, dans le cadre d'une étude plus générale (4) sur son oxydation ménagée.

La particularité de la méthode consiste à laisser dériver la température durant chaque expérience jusqu'à ce que l'équilibre thermique s'établisse, contrairement aux essais réalisés antérieurement au cours desquels on maintenait la température fixe grâce à un régulateur (5).

La réaction est effectuée dans un réacteur en « Pyrex » (L = 33 cm, diam. int. = 80 mm) disposé verticalement. Le mélange gazeux initial est introduit préchauffé par le haut. Les produits de réaction sont amenés dans une canalisation métallique chauffée aux environs de 130°C directement jusqu'à la vanne d'injection du chromatographe. Une colonne de « porapak » N permet la séparation, dans l'ordre, du formaldéhyde, de l'eau et du méthanol.

Après condensation des produits dans deux pièges refroidis à −80°C, on dose l'oxygène grâce à un détecteur polarographique, le méthane et l'oxyde de carbone par des analyseurs infrarouge.

On mesure la température à l'aide de couples thermoélectriques fixés sur la paroi externe du réacteur.

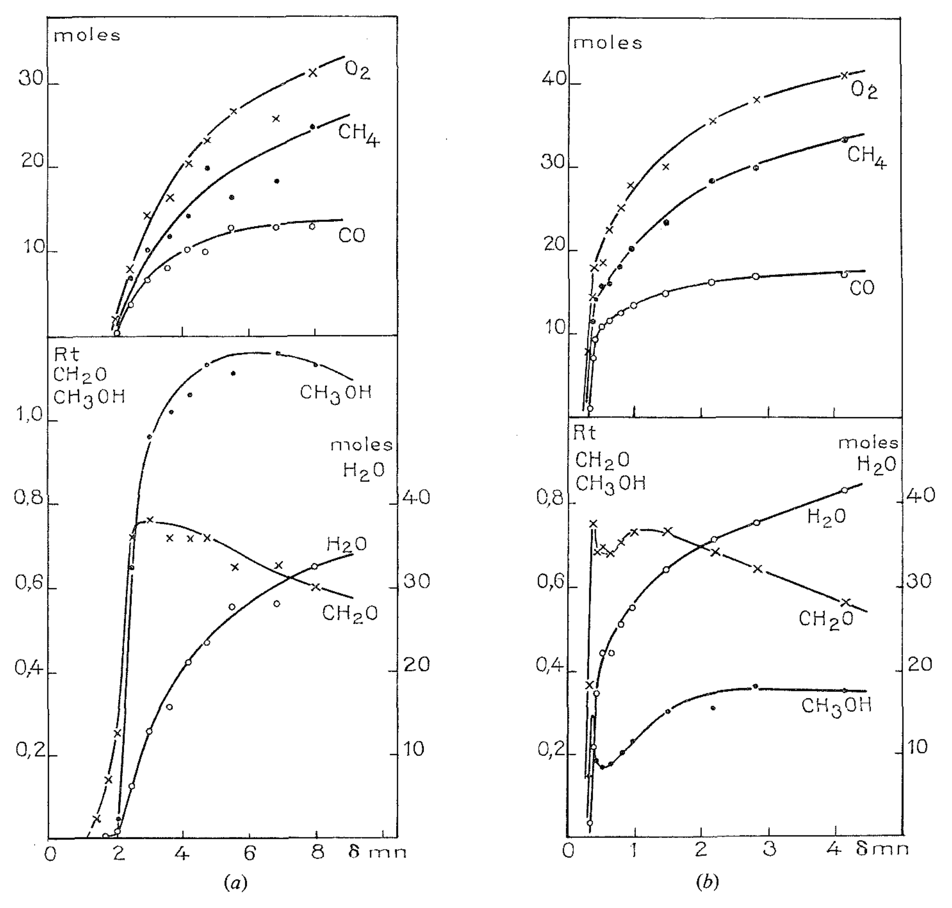


Fig. 2. — Consommation des réactifs et accumulation des produits en fonction du temps de contact. Mélange CH_4-O_2-N_2 : 2/1/1.

(*a*) T = 435°C, (*b*) T = 485°C.

La lecture de la température et l'analyse des produits sont effectuées après établissement d'un régime stationnaire. Les rendements (Rdt) en CH_2O et CH_3OH, les taux de consommation de O_2 et CH_4, les taux d'accumulation de CO et H_2O sont définis comme le nombre de moles rapportées à 100 moles de méthane introduit. Les résultats obtenus pour une température initiale et un débit global donnés sont exprimés en fonction du temps de contact apparent.

Le mélange étudié est constitué de 50 p. cent de méthane, 25 p. cent d'oxygène et 25 p. cent d'azote ($CH_4-O_2-N_2$: 2−1−1). L'emploi d'un diluant tel que l'azote permet,

en abaissant la pression partielle des réactifs, d'éviter l'apparition de l'inflammation normale en deux stades.

Sur la figure 1, sont représentées les variations de l'effet thermique en fonction du temps de contact pour trois différentes températures de réaction. A 435°C (*fig.* 1 *a*) on observe une élévation de température relativement faible (de l'ordre d'une dizaine de degrés) qui tend vers une valeur quasi-stationnaire lorsqu'on augmente le temps de contact. A 465°C (*fig.* 1 *b*) on constate une brusque et importante élévation de la température, suivie d'une chute d'allure exponentielle. En opérant à une température supérieure, l'évolution de Δ T est analogue, mais l'amplitude de l'effet thermique est supérieure (*fig.* 1 *c*).

Le changement dans le comportement de la réaction, illustré par ces deux types d'évolution thermique, se manifeste également dans les courbes de consommation des réactifs et d'accumulation des principaux produits. A 435°C (*fig.* 2 *a*) l'aspect des courbes analytiques est tout à fait caractéristique de la réaction lente de basse température. On observe en particulier, comme cela a été décrit antérieurement [(6), (7)], que la vitesse de consommation des réactifs ou de formation des produits finals est maximale pour un faible degré d'avancement de la réaction et qu'elle demeure constante durant le temps où la concentration du formaldéhyde est sensiblement stationnaire.

A 465°C, comme à 485°C (*fig.* 2*b*), les résultats sont quelque peu différents des précédents : d'une part la vitesse de réaction qui est maximale pour un taux de consommation des réactifs plus important, décroît brusquement comme on le constate sur les courbes de disparition de CH_4 et O_2 et d'accumulation de CO et H_2O; d'autre part on observe une diminution sensible de la concentration du formaldéhyde et du méthanol au moment où l'élévation de température est maximale. L'évolution des composés intermédiaires et finals semble à nouveau normale pour les temps de contact plus longs.

Ces résultats présentent manifestement une analogie avec les courbes analytiques obtenues au cours de l'évolution d'une flamme froide en système statique (2 *d*).

En conclusion, nous pensons que les modifications que l'on observe dans l'évolution des courbes analytiques et thermométriques lorsqu'on élève la température traduisent le passage du domaine de réaction lente au domaine de flammes froides.

Nos résultats confirment en outre le caractère peu intense de la flamme froide du méthane, en comparaison de celles des hydrocarbures supérieurs.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) M. Vanpee et F. Grard, *Fuel*, 433, 1955, p. 34; M. Vanpee, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 804.

(2) (*a*) J. Egret, L. R. Sochet et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2205. (*b*) S. Antonik et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2861. (*c*) S. Antonik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3296. (*d*) J. Montastier, *Thèse*, Lille, 1973.

(3) I. A. Schneider et coll., *Rev. Roumaine Chim.*, 13, 1968, p. 1285; 15, 1970, p. 1827; 18, 1973, p. 195.

(4) B. Mériaux, *Thèse* 3e *cycle*, Lille, 1975.

(5) B. Mériaux et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3581.

(6) N. S. Enikolopyan, *Zh. Fiz. Khim.*, 30, 1956, p. 769.

(7) L. R. Sochet, *J. Chim. Phys.*, 3, 1973, p. 456.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Cinétique
et Chimie de la Combustion,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle des états excités dans la photo-isomérisation. Cas d'une cyanine.* Note (*) de MM. **Daniel-Joseph Lougnot**, **Jean-Pierre Fouassier** et **Jean Faure**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Sous une forte excitation laser, nous montrons qu'il est possible d'obtenir le spectre de fluorescence du photo-isomère d'une cyanine particulière. Les différents résultats obtenus en fonction de l'intensité d'excitation sont discutés et permettent d'établir qu'il n'y a pratiquement pas de retour, dans les états excités, de la forme photo-isomère vers la forme normale.

D'une manière générale, les processus de photo-isomérisation ont fait l'objet de très nombreuses études. Cependant, peu de travaux font ressortir la nature et le rôle des états excités dans ces processus. Dans le cas particulier de composés présentant une émission laser [(1)-(5)] il était apparu en effet que la présence de photo-isomères produits dans les conditions d'excitation habituelles, par tubes à éclairs, pouvait avoir une influence sur

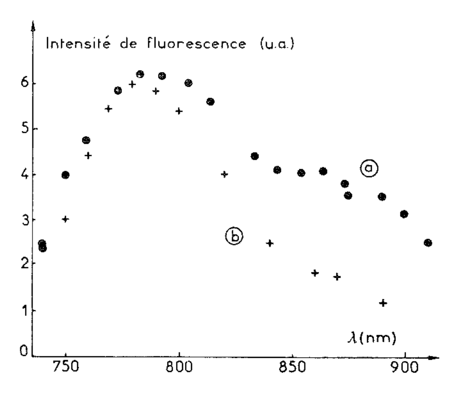


Fig. 1. — Spectres de fluorescence obtenus pour des excitations de 300 MW.cm^{-2} (*a*) et 3 MW.cm^{-2} (*b*).

le rendement laser de ces molécules [(6)-(8)]. Nous avons récemment étudié (5) les absorptions transitoires d'un colorant polyméthinique particulier (HITC : iodure de −1, −3, −3, −1′, −3′, −3′ hexaméthylindotri-carbocyanine) en relation avec ses propriétés laser (8). L'étude du processus de fluorescence du photo-isomère de HITC, obtenu sous forte excitation, est intéressante pour compléter les résultats acquis.

Les domaines d'absorption et de fluorescence du colorant HITC en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) se situent respectivement autour de 750 et 780 nm. Quand on utilise une excitation par laser ou par tubes à éclairs, il apparaît une absorption transitoire vers 805 nm que nous avons attribuée à un photo-isomère. Le processus de formation a une vitesse de 10^8 s^{-1} et se produit essentiellement à partir du premier état excité singulet de la forme normale (5).

Les mesures de fluorescence sous forte excitation ont été faites avec un laser à rubis à modes bloqués qui délivre un train de 6 à 7 impulsions de 300 ps. La densité de puissance d'excitation atteint 300 MW.cm^{-2} au niveau de l'échantillon. La lumière de fluorescence émise est analysée perpendiculairement au faisceau laser par un monochromateur

« Huet » M25. L'intensité de la fluorescence, intégrée dans le temps par un photomultiplicateur « RCA » XP1005, est mesurée sur un oscilloscope « Tektronix » DM64. La linéarité du système de détection a été vérifiée. De plus, nous contrôlons l'intensité du faisceau d'excitation à l'aide d'une photodiode « ITL » et d'un second oscilloscope « Tektronix » 7904. Des filtres calibrés à 694 nm permettent d'atténuer le faisceau laser.

Sur la figure 1, nous avons porté les spectres de fluorescence d'une solution 5.10^{-6} M de HITC dans le DMSO, obtenus avec une excitation de 300 $MW.cm^{-2}$ d'une part (courbe *a*), et de 3 $MW.cm^{-2}$ d'autre part (courbe *b*). Dans la première courbe,

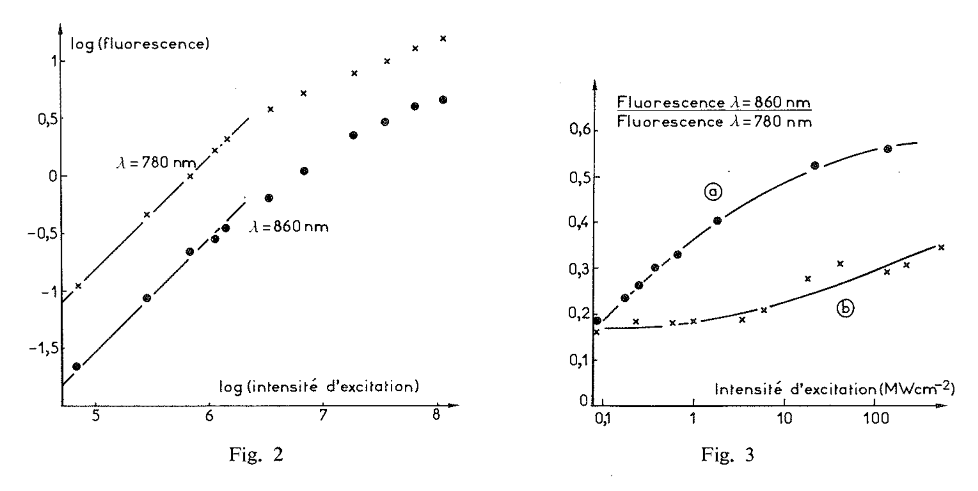


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Intensité de fluorescence en fonction de l'intensité d'excitation pour deux longueurs d'onde d'analyse.

Fig. 3. — Rapport des intensités de fluorescence à 860 et 780 nm en fonction de l'intensité d'excitation en présence (*a*) et en absence (*b*) d'une excitation directe du photo-isomère à 815 nm.

nous notons l'apparition d'une déformation dans la zone 830-900 nm et dans la région du maximum d'émission. Seul ce dernier effet disparaît rapidement quand on atténue le faisceau d'excitation, et est lié à l'émission stimulée de HITC, qui se produit autour de 800 nm dans le cas d'une excitation brève et intense. Le premier effet est attribué à la fluorescence de la forme photo-isomère de la molécule. L'allure de son spectre d'émission peut être obtenue par soustraction du spectre de fluorescence déterminé dans un spectrofluorimètre au spectre enregistré sous forte intensité d'excitation. Les énergies de la transition $0-0$ des formes normale et photo-isomère sont évaluées respectivement à 13 000 et 12 000 cm^{-1}. La durée de vie radiative τ_R du premier état excité singulet du photo-isomère est estimée, par la formule de Strickler-Berg, à $5-6$ ns. Le rendement de fluorescence φ_{PI} du photo-isomère serait ainsi inférieur à 0,1 [en admettant une durée de vie observée τ de l'ordre de quelques centaines de picosecondes par analogie avec des mesures effectuées sur les dicarbocyanines ([2])]. Le même type de calcul donne un rendement de fluorescence φ_n de 0,33 pour la forme normale ($\tau_R = 3{,}55$ ns; $\tau = 1{,}2$ ns).

On a pu établir qu'en accroissant l'énergie d'excitation les intensités de fluorescence à 780 et 860 nm augmentent, comme l'indiquent les courbes de la figure 2. Le processus de fluorescence est donc monophotonique sous faible excitation (jusqu'à 5 $MW.cm^{-2}$

environ). Dans ces conditions, on constate que le rapport des intensités aux deux longueurs d'onde 780 et 860 nm demeure constant (*fig.* 3). Au-dessus de 5 $MW.cm^{-2}$, on observe que le rapport des quantités de lumière émises respectivement à 860 et 780 nm commence à croître quand l'énergie d'excitation augmente.

Deux modèles peuvent conduire à une interprétation de ces résultats : modèle I (la photo-isomérisation s'effectue au niveau des états excités des deux formes) et modèle II [le photo-isomère est formé dans son état fondamental qui a une durée de vie de l'ordre de 150 µs ([5])].

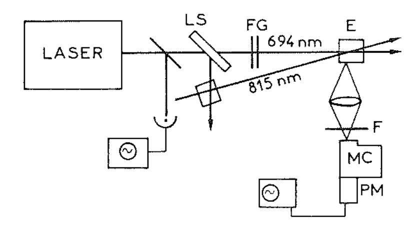


Fig. 4. — Dispositif expérimental
(LS : lame séparative; FG : filtres neutres; E : échantillon;
F : filtre transparent au-delà de 720 nm; MC : monochromateur; PM : photomultiplicateur).

Dans le cadre du modèle I, on peut estimer que la quantité de lumière de fluorescence émise par le photo-isomère à 860 nm (Q_{PI}) serait environ le quart de celle de la forme normale (Q_N). En effet, à 860 nm, on peut écrire, en première approximation :

$$\frac{Q_{PI}}{Q_N} = \rho \frac{\sigma_{PI}}{\sigma_n} \frac{\varphi_{PI}}{\varphi_n},$$

avec ρ, rendement quantique de formation en photo-isomère; σ_{PI}, φ_n, sections efficaces d'émission stimulée du photo-isomère et de la forme normale à 860 nm. On admet

$$\sigma_{PI}(860\,\text{nm}) = \sigma_n(780\,\text{nm}).$$

En prenant $\rho = 0{,}1$ ([5]), $\sigma_{PI} \# 8.10^{-16}\,\text{cm}^2$, $\sigma_n \# 10^{-16}\,\text{cm}^2$, il vient

$$\frac{Q_{PI}}{Q_N} \# 0{,}25.$$

Pour des excitations faibles, on observerait donc, à 860 nm essentiellement, la fluorescence de la forme normale, qui est un processus monophotonique. Quand l'excitation augmente, les molécules de photo-isomères peuvent être excitées plusieurs fois pendant la durée de l'impulsion du laser à rubis, ce qui conduit à une augmentation de la fluorescence à 860 nm, plus importante que celle à 780 nm. Quant au modèle II, il est facile de montrer qu'il explique aussi les résultats expérimentaux, puisque cela revient à considérer que, sous faible excitation, la fluorescence due au photo-isomère est nulle.

Par ailleurs, nous avons obtenu une émission de fluorescence du photo-isomère sous faible excitation en superposant à l'excitation du laser à rubis une émission laser secondaire de longueur d'onde 815 nm ([5]) (*fig.* 4). On excite ainsi directement le photo-isomère dans sa bande d'absorption et on augmente alors le rapport relatif des intensités de fluorescence

à 780 et 860 nm. Aucun effet de saturation n'est observé, ce qui semble exclure la possibilité de retour d'une quantité importante de molécules photo-isomères excitées vers la forme normale (*fig.* 3).

Nous avons alors utilisé comme source de pompage, non plus le laser à rubis, mais un tube à éclairs (durée à mi-hauteur de l'éclair : 400 ns; énergie électrique de pompage : 50 J). La concentration en photo-isomère, mesurée par spectroscopie laser, atteint 10 % de la concentration totale à la fin du temps de pompage. Après un délai de 20 µs, le faisceau laser 815 nm est utilisé pour exciter le photo-isomère ainsi formé. Nous constatons alors une augmentation significative de 3 % de la fluorescence à 780 nm (mesurée sur un grand nombre de tirs) en comparaison de celle obtenue quand on supprime l'excitation par le tube à éclairs. De plus, nous pouvons estimer le rapport de l'accroissement de la fluorescence à 780 nm et de l'intensité de la fluorescence à 860 nm. Nous trouvons une valeur inférieure à 0,1 %, ce qui confirme l'existence d'un retour très faible par les états excités vers la forme normale.

En conclusion, nous avons obtenu le spectre de fluorescence d'un état transitoire attribué à une forme photo-isomère de la molécule, et montré que le retour vers la forme normale se faisait essentiellement par les états singulets fondamentaux. Ce résultat est différent des phénomènes observés par Arthurs (2) dans des dicarbocyanines pour lesquelles existait un équilibre important entre les états excités des deux formes.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) D. J. Bradley, M. H. R. Hutchinson et H. Koetser, *Proc. Roy. Soc.*, A 329, 1972, p. 105.
(2) E. G. Arthurs, D. J. Bradley et A. G. Roddie, *Chem. Phys. Lett.*, 22, (2), 1973, p. 230.
(3) C. Rullière, J. P. Morand et J. Joussot-Dubien, *Opt. Comm.*, 15, (2), 1975, p. 263.
(4) D. N. Dempster, T. Morrow, R. Rankin et G. F. Thompson, *J. Chem. Soc. Farad.*, II, 68, 1972, p. 1479.
(5) J.-P. Fouassier, D. J. Lougnot et J. Faure, *Chem. Phys. Lett.*, 35, (2), 1975, p. 189.
(6) J. P. Webb, F. G. Webster et B. E. Plourde, *Eastman Org. Chem. Bull.*, 46 ,(3), 1974, p. 1.
(7) E. G. Arthurs, D. J. Bradley et A. G. Roddie, *Opt. Comm.*, 8, (2), 1973, p. 118.
(8) A. Hirth, J. Faure et D. J. Lougnot, *Opt. Comm.*, 7, (4), 1973, p. 339 et 8, (4), 1973, p. 318.

Laboratoire de Photochimie générale,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 386,
École Supérieure de Chimie,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude et interprétation des spectres RPE d'une zéolithe de type X ayant adsorbé du tétracyanoéthylène.* Note (*) de MM. **Daniel Pasquet, Christian Druon, Pierre Tabourier** et **Jean-Marie Wacrenier**, présentée par M. Pierre Grivet.

A partir de l'analyse numérique des spectres RPE d'une zéolithe de type X ayant adsorbé du tétracyanoéthylène (TCNE), on montre l'existence de deux types de centres paramagnétiques. L'un d'eux est constitué par un ion $(TCNE)^-$. La méthode d'analyse numérique utilisée de manière systématique doit permettre de préciser la nature du second type de centre paramagnétique.

Les recherches par RPE sur les propriétés magnétiques d'une zéolithe de type X ayant adsorbé du tétracyanoéthylène (TCNE) ont porté surtout jusqu'ici sur l'étude de l'évolution du nombre de centres paramagnétiques formés en fonction de différents paramètres physi-

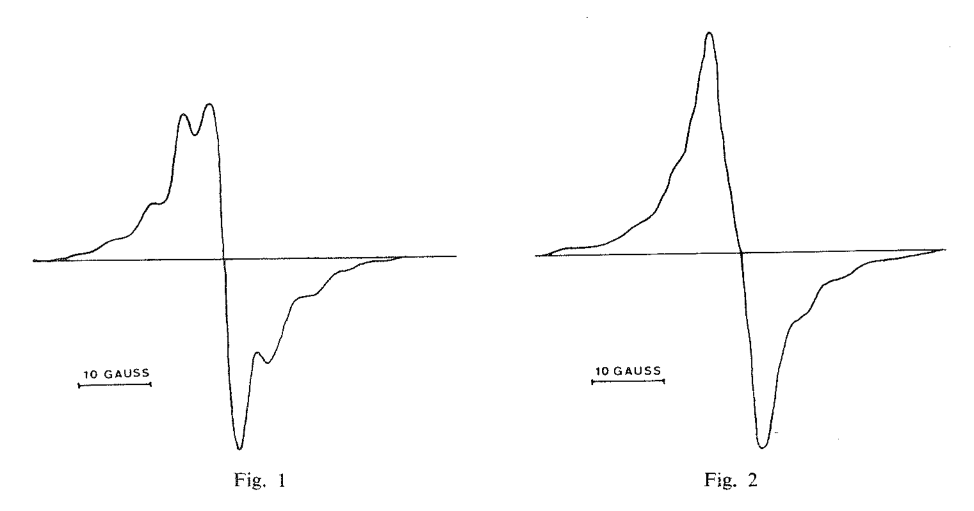


Fig. 1. — Spectre RPE relevé à 9 GHz.

Fig. 2. — Spectre RPE relevé à 35 GHz.

cochimiques comme la température de dessiccation, la nature des cations et le rapport Si/Al de la structure, la température de mesure etc. Ces études ont fourni de nombreuses informations expérimentales sur les propriétés superficielles d'un tel corps. Nous avons montré par ailleurs [1] que certaines d'entre elles pouvaient être reliées aux informations obtenues par la méthode d'absorption diélectrique.

Dans cette Note, nous nous intéressons plus particulièrement à l'analyse de la forme du spectre RPE. Ce problème a été peu abordé dans le cadre de l'étude des complexes de transfert de charges paramagnétiques dans les zéolithes synthétiques [[2], [3]]. La difficulté majeure reste en effet la mauvaise résolution des spectres relevés. Dans le cas des complexes zéolithe 13X-TCNE la mise au point d'une méthode d'analyse numérique [4] nous permet cependant d'apporter des informations supplémentaires sur les centres para-

magnétiques. Les résultats donnés ici concernent l'analyse faite par cette méthode sur les spectres RPE relevés pour deux fréquences de mesures différentes situées l'une en bande X, l'autre en bande Q.

Les spectres en question relevés respectivement à 9 et 35 GHz sont représentés sur les figures 1 et 2.

Ces spectres sont obtenus avec un échantillon de zéolithe 13X desséché à 400°C sous atmosphère d'azote sec et ayant adsorbé une solution benzénique de TCNE ([5]). Notons qu'ils ont une allure très différente et présentent une dissymétrie marquée. Dans de précédentes études, différents auteurs [([2]), ([3])] ont attribué le paramagnétisme mesuré à l'existence d'ions $TCNE^-$ adsorbés sur la surface de la zéolithe. Une première analyse numérique (5) basée sur cette hypothèse n'a pas permis d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux représentés par les figures 1 et 2. Nous avons donc été amenés à émettre

TABLEAU I

RAIES ELEMENTAIRES	PREMIERE ESPECE		SECONDE ESPECE
	g	A	g′
GAUSSIENNES	2.0024	4.5G	2.0027
LORENTZIENNES	2.0024	4.5G	2.0028

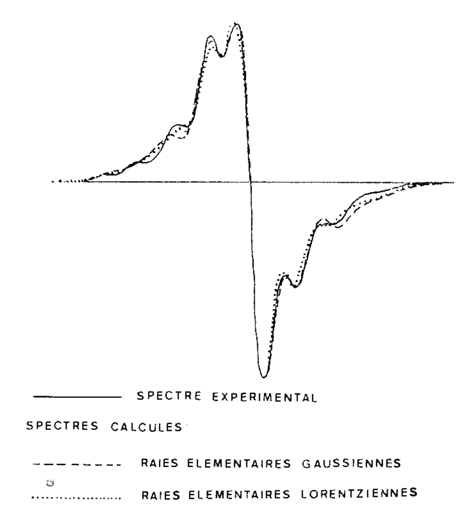


Fig. 3

l'hypothèse qu'il existe, en plus des ions $TCNE^-$, un deuxième type de centres paramagnétiques. Dans ces conditions, l'hamiltonien de Spin H, rendant compte des propriétés magnétiques du complexe zéolithe-TCNE, est la somme de deux termes. Le premier de ces termes H_1 représente l'hamiltonien associé aux ions $TCNE^-$ en interaction avec la surface. Il fait intervenir un tenseur spectroscopique « *g* » supposé isotrope et un tenseur « A » d'interaction hyperfine isotrope de l'électron célibataire avec les quatre noyaux d'azote de la molécule de TCNE considérée. Le second terme H_2 est associé à la seconde espèce paramagnétique. En l'absence d'informations suffisantes, nous admettons que cet hamiltonien ne fait intervenir qu'un tenseur spectroscopique « g' » supposé isotrope.

L'hamiltonien H conduit à un spectre de dix raies élémentaires ([5]). Pour effectuer l'analyse numérique des spectres expérimentaux, toutes ces raies sont « habillées » par une courbe, soit gaussienne, soit lorentzienne. Celles-ci sont en effet des formes théoriques limites susceptibles d'encadrer la forme réelle des raies élémentaires du spectre expérimental. Le programme numérique mis au point ([4]) effectue automatiquement à partir du spectre expérimental le calcul de la valeur des paramètres phénoménologiques g, A et g'.

Les résultats obtenus avec le spectre relevé à 9 GHz sont donnés dans le tableau I. Dans ce tableau, nous avons reporté les valeurs obtenues avec les courbes gaussiennes et les courbes lorentziennes. Les spectres calculés à partir de ces valeurs et correspondant aux deux formes de raies choisies sont tracés sur la figure 3. Cette figure permet de comparer les résultats obtenus avec le spectre expérimental.

Le modèle à deux espèces paramagnétiques et le programme de calcul précédents sont utilisés de la même manière pour analyser le spectre relevé en bande Q (*fig.* 2). Les résultats sont donnés dans le tableau II et sur la figure 4.

L'ensemble des résultats de cette analyse numérique appelle les remarques suivantes. D'une part, le modèle proposé, bien que très simplifié, permet de retrouver par le calcul des spectres expérimentaux relevés en bande X et en bande Q de façon satisfaisante.

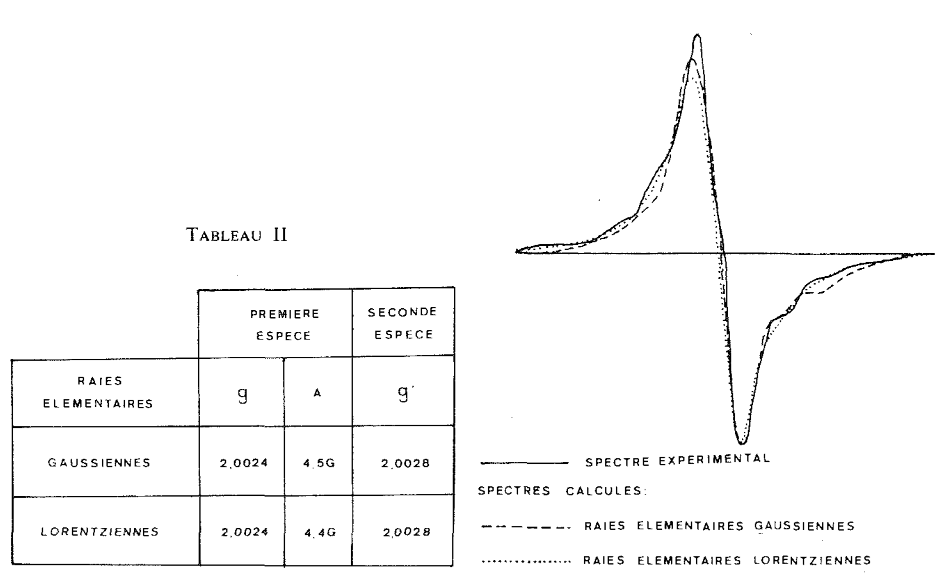


TABLEAU II

	PREMIERE ESPECE		SECONDE ESPECE
RAIES ELEMENTAIRES	g	A	g'
GAUSSIENNES	2,0024	4,5G	2,0028
LORENTZIENNES	2,0024	4,4G	2,0028

Fig. 4

D'autre part, les résultats numériques consignés dans le tableau I, comme dans le tableau II, montrent que la valeur des paramètres phénoménologiques ne dépend pas du choix effectué pour le profil des raies élémentaires.

La comparaison des tableau I et II indique de plus que les valeurs des paramètres phénoménologiques g, A et g' sont identiques aux erreurs de mesure près, pour les deux fréquences de mesure considérées. Ce résultat constitue une bonne vérification de l'hypothèse de l'existence de deux espèces paramagnétiques. Ces deux espèces possèdent des valeurs « g » et « g' » du facteur spectroscopique distinctes. Ce dernier point explique pour l'essentiel, la dissymétrie observée sur les spectres des figures 1 et 2 et la modification profonde dans l'allure du spectre lorsque la fréquence de mesure varie (passage de la bande X à la bande Q).

La méthode d'analyse numérique utilisée, permet donc, en principe, de suivre séparément l'évolution du spectre de chacune des deux espèces. Une étude systématique de ce genre

est en cours sur des spectres relevés avec des échantillons pour lesquels on fait varier différents paramètres physico-chimiques. Cette étude doit permettre de préciser la nature de la seconde espèce paramagnétique mise en jeu dans les complexes de transfert de charge zéolithe-TCNE.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) P. Tabourier et C. Druon, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1425.
(2) Y. Kodratoff, *Thèse*, Lyon, 1967.
(3) B. D. Flockart, L. McLoughlin et R. C. Pink, *J. Catalysis*, 25, 305, 1972.
(4) D. Pasquet, *Thèse de 3e Cycle*, Lille, 1975.
(5) C. Druon, *Thèse de 3e Cycle*, Lille, 1974.

Laboratoire de Spectrométrie des Solides,
Bât. P 3,
Université des Sciences et Techniques,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallochimique des complexes de formule* $M^{II}(bpy)_3AB_4$, $x\,H_2O$ ($M^{II} = Ni^{II}$ *ou* Cu^{II} $AB_4^{2-} = SO_4^{2-}$ *ou* BeF_4^{2-}). Note (*) de MM. **Nguyen Dinh Phung** et **Jean-Claude Tedenac**, présentée par M. Georges Champetier.

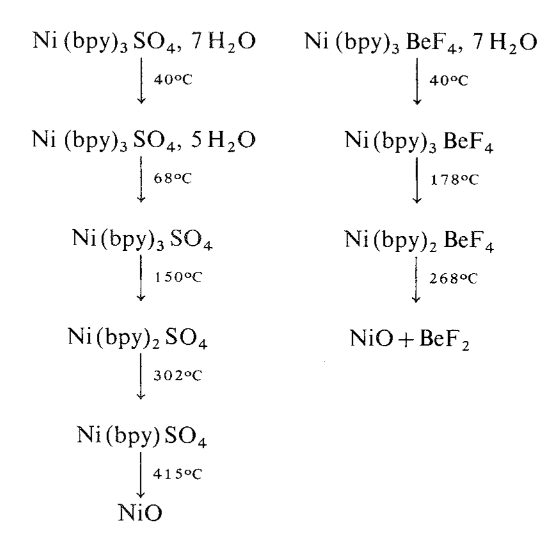
L'étude cristallographique et spectroscopique des sulfates et fluoroberyllates de tribipyridyle nickel^{II} (ou cuivre^{II}) révèlent l'analogie structurale de ces composés.

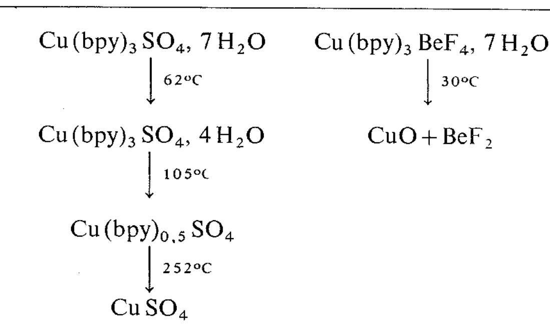
En 1955, Jacobs et Speecke [1] ont fait l'étude cristallographique du sulfate de tribipyridyle nickel^{II} mais leurs résultats ne permettent pas de rendre compte de diagrammes Debye Scherrer de ce complexe. L'étude des transitions électroniques sur les complexes $(M^{II}(bpy)_3)^{2+}$ $\{M^{II} = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Fe^{II}\}$ à l'état d'halogénures ainsi que sur les solutions solides [ZnNi) $(bpy)_3SO_4$, 7 H_2O et (ZnCu) $(bpy)_3SO_4$, 7 H_2O a permis à Palmer et Piper [2] de conclure à une symétrie de type D_3 pour le motif de coordination.

Nous préparons $Ni(bpy)_3SO_4$, 7 H_2O en mélangeant à la température ambiante, une solution aqueuse diluée de sulfate de nickel et une solution alcoolique de 2,2′ bipyridine. Pour éviter la formation du complexe monobipyridyle un excès de 2,2′ bipyridine est nécessaire par rapport à la stœchiométrie du composé. La solution est concentrée à 50°C. Les cristaux obtenus sont de couleur rubis. La préparation de $Ni(bpy)_3BeF_4$, 7 H_2O est identique à la précédente mais ce composé est plus soluble.

$Cu(bpy)_3SO_4$, 7 H_2O et $Cu(bpy)_3BeF_4$, 7 H_2O ont été préparés avec des mélanges stœchiométriques de sulfate ou fluoroberyllates de cuivre et de 2,2′ bipyridine en solution hydroalcoolique. Les dosages effectués sur ces complexes confirment les formules envisagées.

La thermolyse des complexes de tribipyridyle se déroule selon le schéma suivant :





(Les températures indiquées sont les températures de début de décomposition obtenues lors d'essais thermogravimétriques avec des vitesses de chauffage de 5°C/h.)

L'étude cristallographique a été faite sur monocristaux pour les complexes de nickel L'examen des clichés de Weissenberg indique que les deux complexes cristallisent dans le groupe spatial C_2/c (ou C_c). L'affinement des paramètres grâce aux diagrammes de poudre donne les résultats consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

	Ni (bpy)$_3$ SO_4, 7 H_2O	Ni (bpy)$_3$ BeF_4, 7 H_2O
a (Å)	23,232 ± 0,006	23,388 ± 0,006
b (Å)	13,618 ± 0,004	13,596 ± 0,005
c (Å)	25,469 ± 0,004	25,514 ± 0,006
β (°)	120,10 ± 0,03	120,4 ± 0,03
V (Å^3)	6 971 ± 7	6 997 ± 7
ρ *x* (g.cm^{-3})	1,437 ± 0,003	1,413 ± 0,003
Z	8	8

Les spectres de réflectance des complexes anhydres et hydratés ont été faits sur des échantillons polycristallins.

Les résultats obtenus dans le cas de complexes de nickel sont reportés dans le tableau II. Ils y sont comparés avec ceux que nous avons établis pour Ni (en)$_3$ SO_4 et Ni (en)$_3$ BeF_4.

TABLEAU II

Complexes	Position des maximums des bandes en unités kK ν_1	ν_2	ν_3	Autres maximums	ν_2/ν_1	D *q*/B	B	β	β
Ni (bpy)$_3$ SO_4, 7 H_2O	12,7	19,0	29,4 (ep)	11,8	1,5	1,8	1 270	706	0,69
Ni (bpy)$_3$ BeF_4, 7 H_2O	12,7	19,0	29,4 (ep)	11,9	1,5	1,8	1 270	706	0,69
Ni (bpy)$_3$ SO_4	12,7	18,9	29,3 (ep)	11,8	1,5	1,8	1 270	706	0,69
Ni (bpy)$_3$ BeF_4	12,7	19,0	29,3 (ep)	11,9	1,5	1,8	1 270	706	0,69
Ni (en)$_3$ SO_4	11,5	18,7	29,1	12,4	–	–	1 150	887	0,85
Ni (en)$_3$ BeF_4	11,6	18,8	29,5	12,7	–	–	1 160	900	0,86

ν_3 calculée pour les quatre complexes de 2.2′ bipyridine : 29,7.

Ces trois bandes ou épaulements sont attribuables aux transitions ν_1 ($^3T_2 g \leftarrow {}^3A_2 g$), ν_2 ($^3T_1 g \leftarrow {}^3A_2 g$), ν_3 ($^3T_1 g \leftarrow {}^3A_2 g$).

L'épaulement observé autour de la valeur 12 kK est dû à la transition interdite de spin $^1E g \leftarrow {}^3A_2 g$. Le calcul des constantes de champ cristallin a été fait selon la méthode de A. B. P. Lever (3). On constate ici avec Palmer et Piper (2) que le coordinat 2,2′ bipyridyl provoque un fort éclatement du champ cristallin; les liaisons Ni^{II} coordinat sont fortement covalentes.

Les résultats obtenus pour ces complexes sont comparés aux résultats concernant des complexes de triséthylènediamine. Ces résultats sont comparables avec cependant une valeur de Dq plus faible.

Les études structurales effectuées sur Ni (en)$_3$ SO$_4$ et Cu (en)$_3$ SO$_4$ par Mazhar-ul-Haque (4) et Cullen (5) montrent que les ions Ni (en)$_3^{2+}$ et Cu (en)$_3^{2+}$ sont de symétrie D_3.

Palmer de Piper en arrivent à la même conclusion par étude spectroscopique pour les ions Ni (bpy)$_3^{2+}$ et Cu (bpy)$_3^{2+}$.

Pour les complexes de nickel que nous avons étudiés les mesures en spectroscopie de réflectance ne laissent pas apparaître un éclatement de bandes correspondant à un abaissement de symétrie.

TABLEAU III

	Position des maximums de bandes en unités kK	
Cu (bpy)$_3$ SO$_4$, 7 H$_2$O	14,3	10,0 (ep)
Cu (bpy)$_3$ BeF$_4$, 7 H$_2$O	14,7	11,0 (ep)
Cu (bpy)$_3$ SO$_4$	14,4	10,0 (ep)

Par contre celui-ci est visible pour les complexes de cuivre pour lesquels on constate la présence de deux bandes (tableau III).

Ces deux bandes peuvent être attribuées en symétrie D_3 aux transitions

$$^2A_1 \leftarrow {}^2E \quad {}^2E \leftarrow {}^2E,$$

ce qui va à l'encontre de la présence de l'effet Jahn Teller.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) G. Jacobs et Speeke, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 67.
(2) R. A. Palmer et T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 5 (5), 1966, p. 864.
(3) A. B. P. Lever, *J. Chem. Ed.*, 45 (11), 1968, p. 711; et *Inorg. Electr. Spectr.* Elsevier, 1968.
(4) Mazhar-ul-Haque, C. N. Caughlan et K. Emerson, *Inorg. Chem.*, 9 (11), 1970, p. 2421.
(5) D. L. Cullen et E. C. Lingafelter, *Inorg. Chem.*, 9 (8), 1970, p. 1859.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle propriété des organozinciques propargyliques : addition aux composés acétyléniques vrais et à leurs organomagnésiens.* Note (*) de M. **Yves Frangin,** Mme **Édith Favre** et M. **Marcel Gaudemar,** présentée par M. Henri Normant.

Les organozinciques issus des bromures α-acétyléniques $R-C\equiv C-CH_2Br$ ($R = C_2H_5$, n-C_3H_7) sont susceptibles de s'additionner une fois ou deux aux composés acétyléniques vrais $R'-C\equiv CH$ ($R' = C_6H_5$, alcoyl, t-$BuOCH_2$, $HOCH_2$, Et_2NCH_2) et à leurs dérivés organomagnésiens. La réaction peut être limitée à l'addition simple ou poursuivie jusqu'à saturation de la triple liaison carbone-carbone. Si le substrat présente un groupe partant en α de la triple liaison (tel C_6H_5O), il est possible d'obtenir des composés cyclopropaniques.

L'organozincique issu du bromo-1 pentyne-2 se comporte d'une manière analogue au bromure d'allylzinc vis-à-vis du phényl acétylène (1). Dans un premier temps, il y a métallation du carbure acétylénique vrai, puis addition de l'organozincique du bromo-1 pentyne-2 sur ce carbure métallé. Après hydrolyse, nous isolons uniquement le terme de mono-addition **1**

$$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad \mathbf{1}$$

Aux arguments que nous avions déjà signalés en faveur de la métallation préalable du carbure ([1]), vient s'ajouter le fait que des auteurs ont également évoqué l'échange hydrogène-métal entre le phényl acétylène et le bromure d'allylzinc pour expliquer les résultats obtenus lors de la condensation de dérivés carbonylés ([2]).

Notons, enfin, que l'addition des organozinciques propargyliques sur les composés acétyléniques vrais est régiospécifique, comme celle observée à partir des organozinciques α-éthyléniques [([3]) à ([11])] et maloniques [([12]) à ([15])]. De plus, bien que l'organométallique de départ soit constitué par un mélange des deux isomères **2** et **3** en équilibre au sein du tétrahydrofuranne :

$$\underset{\mathbf{2}}{C_2H_5-C\equiv C-CH_2ZnBr} \leftrightarrows \underset{\mathbf{3}}{C_2H_5-\underset{\displaystyle ZnBr}{\underset{|}{C}}=C=CH_2}$$

nous n'avons jamais obtenu de composé d'addition à structure allénique.

Dans ces conditions, l'addition peut être due à une rétention de structure **2** ou à une transposition rétropropargylique totale de **3**.

Nous présentons ici un début de généralisation.

Addition aux alcynes-1 et a leurs dérivés organomagnésiens. — L'organozincique du bromo-1 pentyne-2 s'additionne sur l'undécyne-1 :

$$n\text{-}C_9H_{19}-C\equiv CH \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ C_2H_5-C\equiv C-CH_2ZnBr\ (23\ h-35^{\circ}C)} C_2H_5-C\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle n\text{-}C_9H_{19}}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad \mathbf{4}$$

(Rdt 45 %).

Le composé **4** résulte, comme **1**, d'une mono-addition sur la triple liaison. Dans ce cas, un faible pourcentage de produit de bis-addition est aussi obtenu; il s'agit du méthyl-6 nonyl-6 undécadiyne-3,8 :

$$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-\underset{n\text{-}C_9H_{19}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-C\equiv C-C_2H_5 \quad \mathbf{5}$$

Lorsque le substrat opposé à l'organozincique est le dérivé magnésien de l'alcyne vrai, le produit de bis-addition devient nettement prépondérant :

$$n\text{-}C_4H_9-C\equiv CMgBr \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ C_2H_5-C\equiv C-CH_2ZnBr\ (15\ h-35^\circ C)} (C_2H_5-C\equiv C-CH_2)_2\underset{n\text{-}C_4H_9}{\underset{|}{C}}-CH_3 \quad \mathbf{6}$$

(Rdt 45 %).

L'ensemble des résultats obtenus suggère l'existence d'un processus réactionnel identique à celui proposé pour l'addition des organozinciques α-éthyléniques aux composés acétyléniques vrais [(1), (6)].

D'autres organozinciques issus de bromures α-acétyléniques primaires sont susceptibles de réagir avec les hydrocarbures acétyléniques vrais comme le montre l'exemple suivant :

$$C_6H_5-C\equiv CH \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ n\text{-}C_3H_7-C\equiv C-CH_2ZnBr\ (23\ h-35^\circ C)} n\text{-}C_3H_7-C\equiv C-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad \mathbf{7}$$

(Rdt 67 %).

ADDITION A DES COMPOSÉS PROPARGYLIQUES. — L'organozincique du bromo-1 pentyne-2 s'additionne aussi aux composés acétyléniques vrais fonctionnels, notamment aux dérivés propargyliques :

(*a*) *Oxyde de tert-butyle et de propargyle :*

$$(CH_3)_3C-O-CH_2-C\equiv CH$$

$$\xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ C_2H_5-C\equiv C-CH_2ZnBr\ (23\ h-35^\circ C)} C_2H_5-C\equiv C-CH_2-\underset{CH_2-O-C(CH_3)_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad \mathbf{8} \quad (\text{Rdt } 57\ \%).$$

(*b*) *Organomagnésien de l'alcool propargylique :*

$$BrMg-O-CH_2-C\equiv CMgBr$$

$$\xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ C_2H_5-C\equiv C-CH_2ZnBr\ (4\ h-35^\circ C)} C_2H_5-C\equiv C-CH_2-C(CH_2OH)=CH_2 \quad \mathbf{9} \quad (\text{Rdt } 46\ \%).$$

Ces deux dernières réactions conduisent seulement aux produits de mono-addition **8** et **9**. Par contre, à partir de la diéthylpropargylamine nous obtenons à la fois les composés de mono et de bis-addition attendus, mais la réaction s'avère difficile à réaliser avec des rendements corrects.

(*c*) *Formation de composés cyclopropaniques.* — Dans certains cas, la réaction ne conduit pas aux produits d'addition prévus, mais nous isolons un composé cyclopropanique :

$$C_6H_5-O-CH_2-C\equiv CMgBr$$

$$\xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ C_2H_5-C\equiv C-CH_2ZnBr\ (3\ h-40^\circ C+20\ h-65^\circ C)} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C(CH_2-C\equiv C-C_2H_5)_2 \quad \mathbf{10} \qquad (\text{Rdt } 46\%).$$

Ce type de cyclisation est à rapprocher de celui observé avec les organozinciques α-éthyléniques opposés à divers composés propargyliques [(9), (10), (11)].

A côté de **10**, nous obtenons aussi une petite quantité de produit de mono-addition :

$$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-O-C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 \qquad \mathbf{11}$$

L'existence du composé **11** corrobore l'hypothèse selon laquelle la cyclisation résulte d'une évolution *in situ* des organométalliques d'addition normale.

A la différence des organozinciques allyliques, le réactif $C_2H_5-C\equiv C-CH_2ZnBr$ s'additionne difficilement aux organomagnésiens vinyliques. Ainsi, à partir du bromure de vinylmagnésium, nous isolons une faible quantité de tétradécène-7 diyne-3,11 provenant sans doute du doublement de

$$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH(ZnBr)(MgBr).$$

Remarquons, pour terminer, que les organométalliques issus du bromure de propargyle (1) et du bromo-3 butyne-1 ne s'additionnent pas dans nos conditions opératoires. Cette absence de réactivité est peut-être due à l'évolution des organozinciques issus de bromures α-acétyléniques vrais vers des complexes tels que

$$BrZnCH_2-C\equiv CZnBr \qquad \text{et} \qquad CH_3-CH(ZnBr)-C\equiv CZnBr.$$

Quoi qu'il en soit, le champ d'application de cette réaction d'addition nous paraît assez vaste pour permettre la synthèse d'une grande variété de composés insaturés. Nous nous proposons, également, d'étudier le mécanisme de cette réaction, la structure des organométalliques d'addition formés et leur réactivité.

La structure de tous les produits a été vérifiée par analyse carbone-hydrogène, spectrographie infrarouge, Raman et de RMN.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

(1) A. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1669.
(2) M. R. GOLSE, A. LIERMAIN et H. BUSSIERE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1533.
(3) B. MAUZE, G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1225.
(4) B. MAUZE, G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 658.

(5) B. Mauze, C. Nivert et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44, 1972, p. 69.
(6) F. Bernadou, B. Mauze et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1645.
(7) G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69, 1974, p. 1.
(8) G. Courtois, B. Mauze et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 72, 1974, p. 309.
(9) Y. Frangin et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 885.
(10) Y. Frangin et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1389.
(11) F. Bernadou et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1473.
(12) K. E. Schulte, G. Rücker et J. Feldkamp, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 24.
(13) M. T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1945.
(14) M. T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 999.
(15) M. T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3147.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bât. F,
11, *quai Saint-Bernard,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action des chlorures d'acide-esters avec les alcynures cuivreux.* Note (*) de M. **Roger Robin**, présentée par M. Henri Normant.

Les chlorures d'acide-esters réagissent avec les hétérocuprates pour donner les esters oxo-acétyléniques attendus. La réduction de ceux-ci conduit aux diols éthyléniques *trans* correspondants.

Dans le but d'accéder aux acides oxo-acétyléniques du type

$$R-C\equiv C-CO-(CH_2)_n-COOH,$$

nous avons utilisé, parmi les nombreuses méthodes d'accès aux cétones α-acétyléniques à partir des chlorures d'acide, celle décrite par J.-F. Normant et M. Bourgain [1]. Nous avons donc condensé les chlorures d'acide mixtes sur les alcynures cuivreux

$$Y(CH_2)_nCOCl+Cu-C\equiv C-R \rightarrow Y(CH_2)_nCO-C\equiv C-R.$$

Les divers essais réalisés à partir des chlorures d'acide-ester ($Y = CO_2CH_3$) montrent que les meilleures conditions de synthèse sont réalisées en présence d'iodure de lithium au sein de l'éther puis en fin de réaction du HMPT, c'est-à-dire à partir d'hétérocuprates [2]. Les produits de la réaction, séparés par chromatographie sur colonne d'acide silicique, sont élués à l'éther-éther de pétrole.

TABLEAU I

	$C_6H_5-C\equiv C-CO-(CH_2)_n-CO_2CH_3$				Dinitro-2.4 phénylhydrazone	
n	Formule brute	É (°C/mm Hg)	F (°C)	Rdt (%)	Formule brute	F (°C)
2	$C_{13}H_{12}O_3$	150/0,6	–	52	$C_{19}H_{16}N_4O_6$	160
3	$C_{14}H_{14}O_3$	–	36	56	$C_{20}H_{18}N_4O_6$	118
4	$C_{15}H_{16}O_3$	176/0,6	–	61	$C_{21}H_{20}N_4O_6$	126

TABLEAU II

$$\text{(I)}\qquad R'-C\equiv C-CO-CH_2-\underset{\displaystyle}{\overset{\displaystyle R \atop |}{C}}H-CO_2CH_3$$

R	R′	Formule brute	É (°C/mm Hg)	F (°C)	Rdt (%)
H	*n*-C_4H_9	$C_{11}H_{16}O_3$	104/0,3	–	56
CH_3	*n*-C_4H_9	$C_{12}H_{18}O_3$	112/0,2	–	55
C_6H_5	*n*-C_4H_9	$C_{17}H_{20}O_3$	155/0,3	–	44
CH_3	C_6H_5	$C_{14}H_{14}O_3$	143/0,3	–	53
C_6H_5	C_6H_5	$C_{19}H_{16}O_3$		86	40

Dans ces conditions, la réaction est positive à partir de $n = 2$. Bien que la proportion de bis-phénylacétylène reste relativement importante, le rendement de la réaction augmente légèrement avec n (tableau I).

Toutefois la présence de substituants phénylés en α du groupement fonctionnel ester dans la série succinique ($n = 2$) diminue le rendement de la réaction (tableau II).

Traités par $LiAlH_4$ ces esters-oxo acétyléniques (I) conduisent aux diols éthyléniques trans (J = 15 à 17 Hz) correspondants (II) qui se déshydratent par chauffage en milieu acide en dérivés tétrahydrofuranniques (III) (tableau III).

$$\underset{\text{(II)}}{R-CH(CH_2OH)-CH_2-CH(OH)-CH=CH-R'} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{(III)}}{\overset{R-CH-CH_2}{\underset{CH_2-CH-CH=CHR'}{|\quad\ \ \ \ \ >O}}}$$

TABLEAU III

R	R′	II Formule brute	II É (°C/mm Hg)	III Formule brute	III É (°C/mm Hg)
H........	C_6H_5	$C_{12}H_{16}O_2$	156-158/$_{0,2}$	–	–
CH_3......	C_6H_5	$C_{13}H_{18}O_2$	163/$_{0,3}$	$C_{13}H_{16}O$	106/$_{0,4}$
C_6H_5.....	n-C_4H_9	$C_{16}H_{24}O_2$	174-176/$_{0,6}$	$C_{16}H_{22}O$	160/$_{0,6}$

L'hydrolyse acide de la fonction ester de ces dérivés (I) s'accompagne de réactions d'addition sur la triple liaison. Alors que l'acide sulfurique à 20 % conduit aux acides dicétoniques correspondants tels que (IV) :

$$\text{(IV)}\quad C_{18}H_{16}O_4,\quad C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CH}-CO_2H,\qquad F = 146°C,$$

le mélange HCl/H_3C-CO_2H donne une réaction complexe en cours d'étude.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

[1] J.-F. NORMANT et M. BOURGAIN, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2659.

[2] M. BOURGAIN et J.-F. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2137.

Département de Physique cristalline et Chimie structurale, Université de Rennes, B.P. n° 25 A, 35031 *Rennes Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélation entre cinétique et acidité en milieu de basse constante diélectrique.* Note (*) de MM. **Daniel Lemordant, René Gaboriaud** et **Robert Schaal,** présentée par M. Georges Champetier.

L'attaque nucléophile du trinitro-2.4.6 chloro-1 benzène par les anilines halogéno substituées s'eflectue assez lentement dans le 1.4-dioxanne et ses mélanges avec le cyclohexane. Une corrélation a pu être établie entre la vitesse de ces réactions et la constante de réaction de l'acide picrique sur les mêmes anilines dans les mêmes solvants.

L'étude cinétique des réactions de substitution nucléophile de l'aniline et de ses dérivés substitués sur quelques composés aromatiques nitrés M, effectuée dans divers solvants mixtes hydroorganiques S [(1), (2)], a montré que le mécanisme généralement admis pour ce type de réactions comporte quelques cas particuliers simples. Lorsque les conditions

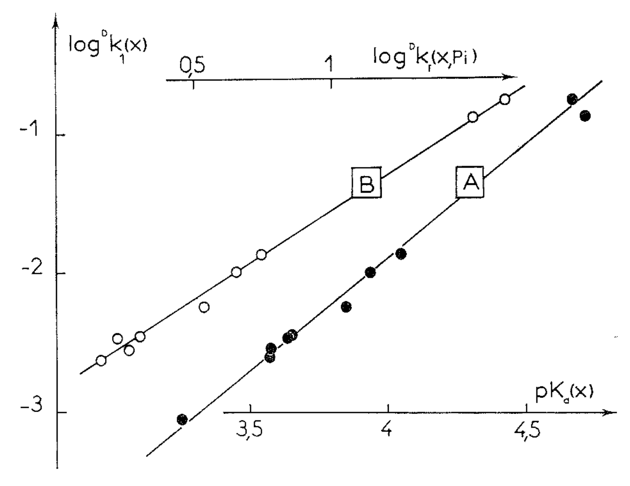


Fig. 1. — Corrélation entre la constante de vitesse ${}^{D}k_1$ (s^{-1} mol^{-1} 1^{+1}) de la réaction (1) à t = 20°C dans le dioxanne et l'acidité des ions anilinium X substitués en milieu aqueux (droite A) ou la constante de formation des picrates d'anilinium dans le dioxanne à 20°C (droite B).

expérimentales (domaine de pH, nature du composé M) sont convenablement choisies la réaction est du second ordre par rapport au réactif et au substrat et sa vitesse ne dépend pas de l'acidité du milieu. La cinétique de transformation est alors imposée par la première étape du mécanisme réactionnel dont on obtient aisément la constante de vitesse k_1. Il a été montré (2) que les valeurs ${}^{S}k_1$ (X) obtenues pour des anilines variées ($XC_6H_4NH_2$) sont liées à l'acidité des ions anilinium correspondants ${}^{S}K_a(XC_6H_4NH_3^+) = {}^{S}K_a(X)$ et que, lorsque les mesures sont effectuées *dans le même milieu*, ces grandeurs sont inversement proportionnelles, soit :

$$\log {}^{S}k_1(X) = {}^{S}pK_a(X) + \text{Cte}.$$

Comme il est admis que la première étape correspond à la formation d'un complexe d'addition zwittérionique ($^{-}M^{+}NH_2C_6H_4X$) nous avons cherché à savoir si la règle précédente pouvait être adaptée aux milieux de basse constante diélectrique. Pour cela nous avons choisi comme solvants le benzène, le dioxanne (D), le cyclohexane et divers mélanges binaires de ces trois liquides et, comme composé M, le chloro-1 trinitro-2.4.6 benzène (PiCl) pour lequel la première étape semble être toujours l'étape limitante. La réaction, qui peut alors être schématisée par

$$(1) \qquad XC_6H_4NH_2 + PiCl \xrightarrow{v_1} XC_6H_4NHPi + HCl$$

a été étudiée en suivant spectrophotométriquement l'apparition de la trinitro-2.4.6 diphénylamine X substituée avec recours éventuel à une technique de flux stoppé pour les

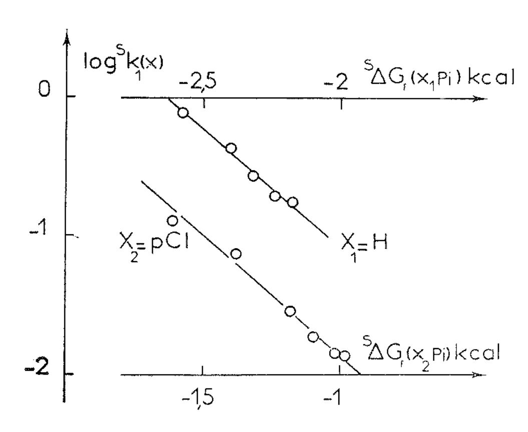


Fig. 2. — Influence du milieu sur les réactions (1) et (2). Les points expérimentaux ont été obtenus dans des mélanges dioxanne-cyclohexane comportant 100, 80, 60, 40, 20 et 10 % de dioxanne respectivement (de droite à gauche sur chaque droite).

cinétiques les plus rapides. Les mesures effectuées montrent que v_1 est toujours de la forme : $v_1 = k_1\,(PiCl)\,(XC_6H_4NH_2)$ et, diverses valeurs de k_1 obtenues dans le 1.4-dioxanne sont rassemblées dans le tableau I. Ces valeurs sont plus faibles que celles qui ont été observées dans les milieux eau-méthanol ou eau-dioxanne et l'affaiblissement est plus important pour les dérivés méta substitués que pour les dérivés parasubstitués, eux-mêmes plus affectés que l'aniline. Le lien entre ces constantes de vitesse et la basicité des diverses amines reste maintenu puisque le graphe : $\log {}^{D}k_1 = f\,[\log {}^{S}K_a\,(X)]$ est

TABLEAU I

Attaque du chlorure de picryle (PiCl) *par les anilines* X *substituées :*
Constante de vitesse ${}^{D}k_1$ ($s^{-1}\,l.mol^{-1}$) *de la première étape dans le* 1.4 *dioxanne à* T = 293 K

		$-\log {}^{D}k_1$ (X)				
Substituant X		H	F	Cl	Br	I
Position	ortho	0,75	3,04	–	–	–
	méta	0,75	2,46	2,54	2,61	2,45
	para	0,75	0,88	1,86	1,99	2,24

toujours linéaire (*fig.* 1) quoique de pente quelconque, ce qui n'est pas surprenant puisque les constantes K_a doivent être mesurées dans un solvant S différent de celui où ont été effectuées les déterminations cinétiques du fait de sa faible constante diélectrique.

Nous avons alors cherché à obtenir une corrélation du même type en nous adressant à une réaction acide-base effectuée dans le *même* milieu de basse constante diélectrique. Pour que les phénomènes observés soient aussi proches que possible de la première étape de la réaction (1), nous avons choisi d'étudier l'équilibre de formation des paires d'ions résultant de l'attaque de l'acide picrique (PiOH) par les mêmes anilines X substituées, soit :

$$(2) \qquad XC_6H_4NH_2+PiOH \rightleftarrows XC_6H_4NH_3^+PiO^-,$$

en choisissant un domaine de concentration tel que les paires d'ions formées puissent être dosées par spectrophotométrie d'absorption. Le tableau II donne, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour quelques anilines dans le 1.4-dioxanne. Les anilines orthohalogénosubstituées sont trop peu réactives pour que les constantes K_f (X, Pi) relatives à l'équilibre (2) puissent être déterminées directement; leurs isomères

TABLEAU II

Enthalpie libre normale de formation ${}^D\Delta G_f^0$ (X, Pi)
des picrates d'anilinium X *substitués dans le* 1.4 *dioxanne à* T = 293 K

Substituant X		$-{}^D\Delta G_f$ (X, Pi)				
		H	F	Cl	Br	I
Position	méta	2,18	0,29	0,35	0,22	0,40
	para	2,18	2,03	0,99	0,87	0,73

métasubstitués ne sont que très faiblement basiques vis-à-vis de l'acide picrique dans le dioxanne, et les valeurs correspondantes de ${}^DK_f$ (X, Pi), comprises entre 1,5 et 2, sont plus délicates à déterminer que dans le cas des dérivés parasubstitués. La corrélation avec les résultats cinétiques est bonne, compte tenu des incertitudes expérimentales (voir *fig.* 1) et elle montre que les constantes de vitesse k_1 sont plus fortement affectées par les changements de substituants que les constantes d'équilibre K_f (X, Pi). Les anilines faiblement basiques réagissent lentement avec PiCl et la mesure des constantes de vitesse correspondantes fournit alors une estimation des constantes d'équilibre basée sur l'usage de cette corrélation. L'enthalpie libre normale de formation du picrate de fluoro-2 anilinium à l'état de paires d'ions dans le dioxanne (réaction 2) peut ainsi être estimée à : ${}^D\Delta G_f^0$ (oF, Pi) = 0,2 kcal.mol^{-1}. Les deux corrélations qui précèdent impliquent l'existence d'une relation linéaire d'enthalpie libre entre l'acidité des ions anilinium en milieu aqueux et la formation des paires d'ions $XC_6H_4NH_3^+PiO^-$. Nous avons vérifié que cette propriété est conservée lorsque l'on remplace l'acide picrique par le trifluorométhyl-4 dinitro-2.6 phénol, ou le chloro-2 dinitro-4.6 phénol. L'emploi de ces indicateurs permet de classer d'autres bases par rapport aux précédentes dans le dioxanne et l'on trouve ainsi : ΔG_0^f (R_3N^+, PiO^-) = −3,37, −3,73 et −5,9 kcal.mol^{-1} pour la pyridine, la N,N diéthylaniline et la triméthyl-2,4,6 pyridine respectivement. Ces valeurs s'écartent assez peu de la corrélation linéaire d'enthalpie libre indiquée précédemment pour les anilines bien qu'il s'agisse d'amines tertiaires (qui ne réagissent que très lentement sur PiCl dans le dioxanne).

Nos mesures montrent en outre que le rapprochement entre la substitution nuléophile (1) et la formation de paires d'ions (2) peut également être utilisée pour prévoir l'influence du changement de solvant. En effet, lorsque l'on remplace le dioxanne par des solvants mixtes dioxanne-cyclohexane de plus en plus riches en cyclohexane, on constate que la formation des picrates d'anilinium (réaction 2) devient de plus en plus facile et, que la vitesse des substitutions nucléophiles (réaction 1) augmente régulièrement. La figure 2 montre que ces effets du solvant restent corrélés bien que l'influence des changements de milieu altère plus fortement les constantes cinétiques que les constantes d'équilibre. On peut donc admettre que la première étape de la substitution nucléophile s'effectue dans ces mélanges selon un mécanisme assez voisin de la réaction (2) ce qui justifie les résultats observés.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

[1] J. Lelièvre, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1780.

[2] J. Lelièvre, P. Letellier et R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 748.

Physicochimie des solutions,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de l'excès superficiel global d'entropie à l'interface mercure-solution aqueuse.* Note (*) de M. **Pierre Vanel**, transmise par M. Georges Champetier.

Les courbes d'excès superficiel global d'entropie ont été calculées pour les solutions de KCl, de KBr et de KI 0,100 M à 15 et 35°, à partir des courbes électrocapillaires déterminées expérimentalement à 5,25 et 45°. Elles mettent en évidence une structuration de l'interface lorsqu'il y a adsorption spécifique.

Depuis les travaux de Grahame [(1), (2)], la répartition des ions Cl^-, Br^- et I^- à l'interface mercure-solution est parfaitement établie à la température de 25°. Cependant, les courbes d'excès superficiel de concentration qui mettent en évidence une augmentation de l'adsorption spécifique lorsque l'on considère successivement les ions Cl^-, Br^- et I^- ne permettent pas de tirer des conclusions sur la structure même de l'interface.

L'état d'ordre ou de désordre qui caractérise un système peut être en partie décrit si l'on considère son entropie, dont la détermination expérimentale implique nécessairement des études en fonction de la température.

Pour l'interface mercure-solution, l'équation de Gibbs permet d'écrire la relation

$$\Gamma_S = -\left(\frac{\delta\gamma}{\delta T}\right)_{E,\,p,\,\mu},$$

où Γ_S représente l'excès superficiel global relatif d'entropie; γ, la tension interfaciale mercure-solution; T, la température; E, P et μ, respectivement le potentiel appliqué entre le mercure et la solution, la pression et le potentiel chimique de la solution. Γ_S peut être évalué expérimentalement avec une précision acceptable par la mesure de la variation de la tension interfaciale, $\Delta\gamma$, entraînée par une variation de température ΔT, de 20°.

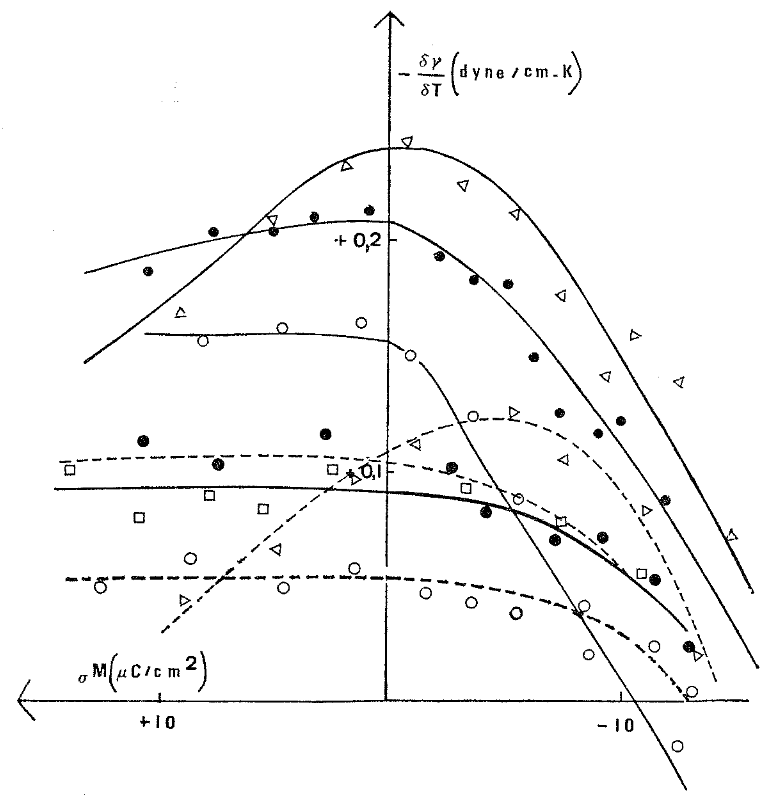
On notera qu'il est essentiel d'effectuer le rapport $\Delta\gamma/\Delta T$ pour des valeurs du potentiel appliqué égales en valeur absolue. Dans ces conditions, l'électrode de référence doit être maintenue à une température fixe, ou bien, dans le cas où la température de l'électrode est celle de la cellule de mesures, l'interprétation des résultats doit être faite en prenant en considération le coefficient thermique de l'électrode de référence [+0,78 mV/dg pour l'électrode au calomel KCl 0,1 M (3)].

Dans ce travail, où les courbes électrocapillaires ont été déterminées suivant la technique du temps de goutte (4), c'est la deuxième solution qui a été adoptée, afin de réduire au maximum les potentiels de jonction.

L'excès superficiel global relatif d'entropie a été calculé à 15 et 35°, à partir des courbes électrocapillaires déterminées à 5, 25 et 45° pour des solutions de KCl, de KBr et de KI 0,100 M. Dans le cas de la solution de KI, la précaution a été prise d'étudier, d'une part, une solution 0,100 M à 5, 25 et 45°, et d'autre part des solutions 0,082, 0,100 et 0,118 M respectivement à 5, 25 et 45°, les potentiels chimiques étant rigoureusement identiques dans ce dernier cas. Les différences observées entre les deux séries de mesures étaient inférieures aux erreurs expérimentales.

Ces courbes font ressortir les résultats suivants :

(*a*) D'une manière générale, l'excès superficiel global d'entropie est d'autant plus grand que la température est élevée. Ce résultat traduit l'augmentation de l'agitation thermique des molécules adsorbées de solvant et éventuellement des ions, lorsque la température croît.



Variation du rapport — δγ/δT en fonction de la charge de l'électrode pour les solutions de KCl (▽), de KBr (●), et de KI (○) 0,100 M aux températures de 15 (---) et 35° (—), et la solution de KBr 1 M à 35° (□).

(*b*) Pour les solutions de KBr et de KI, l'excès superficiel d'entropie reste constant pour toutes les valeurs de la charge de l'électrode où les ions Br^- et I^- sont spécifiquement adsorbés. Par contre, pour la solution de KCl, l'entropie augmente lorsque σ^M diminue.

Ce dernier résultat est en accord avec celui de Hills et Hsieh ([5]), qui ont montré que la courbe d'excès superficiel global d'entropie relative à une solution KCl 0,1 M passe par un maximum pour une valeur de σ^M égale à $-4\ \mu C/cm^2$, correspondant à un état de désordre maximal, c'est-à-dire à une orientation préférentielle minimale des molécules d'eau de la couche interne.

(*c*) L'excès superficiel d'entropie diminue lorsqu'on considère successivement les ions Cl^-, Br^- et I^-, c'est-à-dire lorsque l'adsorption ou l'excès superficiel de concentration augmente. Une variation comparable de l'excès superficiel global d'entropie avec la population à la surface de l'électrode peut aussi être mise en évidence, en étudiant sa variation

en fonction de la concentration des solutions. Par exemple, les courbes obtenues à 35° pour les solutions 0,100 et 1,000 M KBr montrent que Γ_S diminue lorsque la concentration des solutions augmente, c'est-à-dire lorsque le nombre d'ions bromure spécifiquement adsorbés croît.

(*d*) Avec la solution de KCl, la pente des courbes, dans le domaine des charges positives, est inférieure à celle des courbes obtenues pour des solutions de KF et KNO_3 ([5]) où, même dans le cas du KNO_3 ([6]), l'interface est caractérisée par la présence d'une couche de molécules d'eau entre la surface de l'électrode et les ions. Les solutions contenant les ions Cl^- peuvent donc, semble-t-il, être considérées comme intermédiaires entre celles contenant des ions F^- ou NO_3^- et celles dont les anions sont fortement spécifiquement adsorbables.

Une importante étude thermodynamique a été développée récemment ([7]) dans le but de séparer, d'une part les contributions de la couche interne et de la couche diffuse, et d'autre part celles du solvant et des ions adsorbés. Dans un premier travail ([8]), cette théorie a permis d'obtenir les courbes représentant la variation de l'excès d'entropie de l'eau adsorbée, pour des solutions de NaF où l'adsorption spécifique est négligeable en général. La confrontation de ces courbes avec celles représentant l'excès d'entropie de formation de l'interface ([9]) et l'excès superficiel global d'entropie obtenues au laboratoire dans un précédent travail ([10]) montre que l'influence de la couche diffuse sur l'entropie est très faible. Pour étudier la contribution de la couche diffuse en présence d'adsorption spécifique à l'aide de la théorie de Hurwitz, il faudrait étudier des électrolytes mixtes à force ionique constante. Néanmoins, il semble raisonnable de supposer qu'elle reste secondaire.

Dans ces conditions, les résultats obtenus dans ce travail s'interprètent en admettant que les ions spécifiquement adsorbés entraînent une structuration de l'interface. Les molécules d'eau adsorbées se structureraient autour des ions Br^- ou I^-, ce qui empêcherait leur réorientation par le champ électronique interfacial. Cette réorientation subsisterait dans le cas des ions Cl^-, dont la densité superficielle est plus petite, et surtout dans le cas des ions NO_3^- et F^-, qui sont adsorbés sur une couche de molécules d'eau.

(*) Séance du 5 janvier 1976.
(1) D. C. GRAHAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4201.
(2) D. C. GRAHAME, Technical Report, n° 14 to the office of Naval Research.
(3) A. J. DE BETHUNE, H. O. DALEY, N. A. SWENDEMAN et G. R. SALVI, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 578.
(4) E. VERDIER et P. VANEL, *J. Chim. phys.*, 67, 1970, p. 1412.
(5) G. J. HILLS et S. HSIEH, *J. Electroanal. Chem.*, 58, 1975, p. 289.
(6) E. VERDIER et P. VANEL, *J. Chim. phys.*, 5, 1973, p. 703.
(7) H. D. HURWITZ et C. V. D'ALKAINE, *J. Electroanal. Chem.*, 42, 1973, p. 77.
(8) NGUYEN HUU CUONG, C. V. D'ALKAINE, A. JENARD et H. D. HURWITZ, *J. Electroanal. Chem.*, 51, 1974, p. 377.
(9) J. A. HARRISSON, J. E. B. RANDLES et D. J. SCHIFFRIN, *J. Electroanal. Chem.*, 48, 1973, p. 359.
(10) D. SCHUHMANN, P. VANEL et C. BERTRAND, *J. Chim. phys.* (à paraître).

Groupe de Recherche,
Physicochimie des interfaces,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur une nouvelle phase dérivée de V_2O_3 à structure bixbyite.* Note (*) de MM. **Bernard Tanguy**, **Michel Pezat**, **Aaron Wold** et **Josik Portier**, présentée par M. Henri Moureu.

La pyrolyse de VF_3 dans un mélange gazeux eau-ammoniac conduit à une phase $V_2O_{2,70}N_{0,15}F_{0,15}$ de structure bixbyite. Les propriétés magnétiques sont étudiées de 4,2 à 300 K.

Deux variétés allotropiques de V_2O_3 sont connues : la forme haute température est rhomboédrique de type corindon, la forme basse température comporte une distorsion monoclinique due à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique [([1]), ([2])]. La température de transformation se situe vers 150 K et s'accompagne d'une transition métal-isolant ([3]). Une substitution couplée de l'oxygène selon le schéma : $2O^{2-} = N^{3-} + F^-$ pouvait être envisagée. Nous avons étudié dans ce but la pyrolyse de VF_3 dans un mélange gazeux d'eau et d'ammoniac.

PRÉPARATION ET ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — La pyrolyse de VF_3 a été réalisée à 350°C dans la vapeur saturante d'une solution commerciale d'ammoniaque de densité $d = 0,903$, maintenue à 25°C. VF_3 utilisé était obtenu par action du gaz fluorhydrique sur VCl_3 à 500°C.

La réaction est totale après 100 h de chauffe et s'accompagne d'un dépôt de NH_4F sur la paroi froide de l'appareil.

L'analyse radiocristallographique du résidu réactionnel met en évidence la formation d'une phase nouvelle. Son analyse chimique est compatible avec la composition $V_2O_{2,70}N_{0,15}F_{0,15}$:

TABLEAU

	Pourcentage théorique	Pourcentage expérimental		Pourcentage théorique	Pourcentage expérimental
V	67,91	67,3 ± 0,7	F	1,90	1,86 ± 0,04
N	1,40	1,42 ± 0,03	O	28,79	29,43 ± 0,77

celle-ci peut être considérée comme un terme d'une solution solide entre V_2O_3 et $V_2N_{1,5}F_{1,5}$. Le vanadium est dosé par oxydoréduction, l'azote par les méthodes de Kjeldahl et de Dumas, le fluor par ionométrie à l'aide d'une électrode « Orion ». L'oxygène est obtenu par différence.

Un spectre infrarouge permet de vérifier l'absence de liaisons N—H ou O—H.

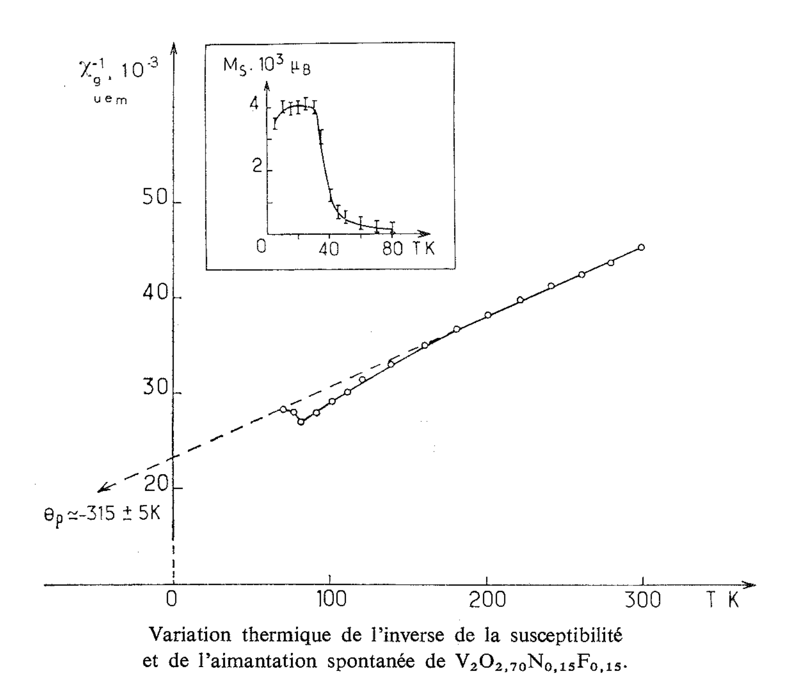
Le composé se présente sous forme d'une poudre marron foncé très stable à l'air.

$V_2O_{2,70}N_{0,15}F_{0,15}$ cristallise dans le système cubique avec la structure bixbyite (groupe I a_3). Le paramètre de la maille est :

$$a = 9,397 \pm 0,001 \text{ Å}.$$

La densité mesurée $d_{exp} = 4,75 \pm 0,05$ implique 16 motifs par maille ($d_{calc} = 4,805$). Aucune modification de structure n'a pu être mise en évidence jusqu'à 4,2 K.

L'expérience précédente réalisée avec des solutions ammoniacales plus riches en eau ($d \geqq 0,93$) conduit à V_2O_3 rhomboédrique. La présence d'azote et de fluor stabilise donc une variété bixbyite de V_2O_3. Cette structure qui correspond à une variété stable de Sc_2O_3 [4] et de Mn_2O_3 [5] a été mise en évidence pour Fe_2O_3 obtenu par hydrolyse de



Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité et de l'aimantation spontanée de $V_2O_{2,70}N_{0,15}F_{0,15}$.

$FeCl_3$ [6] et dépôt pyrolytique en couche mince [7]. C'est également celle adoptée par $Fe_4N_3F_3$ [8].

Propriétés magnétiques. — Elles ont été étudiées de 4,2 à 300 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner. La figure donne la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, elle caractérise un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel voisine de 80 K. Le moment effectif ($\mu = 2,86\ \mu_B$) déduit de la partie linéaire de la courbe au-dessus de 160 K est en bon accord avec une valeur théorique comportant la seule contribution de spin. L'absence de caractère métallique s'en déduit. La température de Curie paramagnétique fortement négative $\theta_p = -315 \pm 5$ K met en évidence d'importantes interactions antiferromagnétiques. En dessous de 70 K une faible aimantation spontanée apparaît (*fig.*). L'existence de celle-ci et le rapport $|\theta_p/T_N| \simeq 4$ laissent prévoir une structure magnétique complexe [9].

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) D. B. McWhan, T. M. Rice et J. P. Remeika, *Phys. Rev. Letters*, 23, 1969, p. 1384.
(2) E. P. Warekois, J. *Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 346, S.
(3) J. Feinleib et W. Paul, *Phys. Rev.*, 155, 1967, p. 841.
(4) Swanson, Fuyat et Ugninic, *Nat. Bureau of Standards Circ.*, 539, 1954, p. 73.

([5]) T. E. MOORE, M. ELLIS et P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 856.
([6]) M. B. SWENDSEN, *Naturwiss.*, 45, 1958, p. 542.
([7]) L. BEN-DOR, E. FISCHBEIN, Z. KALMAN et I. FEINER, *Third International Conference on Vapour Growth and Epitaxy*, Amsterdam, août 1975.
([8]) B. TANGUY, M. PEZAT, A. WOLD et J. PORTIER, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1347.
([9]) Ce travail a été entrepris dans le cadre d'un contrat C.N.R.S.-N.S.F.

B. T., M. P. et J. P. :
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, *cours de libération,* 33405 *Talence;*

A. W. :
Brown University, Division of Engineering, Providence, R.I., U.S.A.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Le système* Fe_xWO_3. *Nature du site occupé par l'élément* T *dans les bronzes de tungstène* T_xWO_3 (T = Fe, Co, Ni). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Doumerc, Gérard Schiffmacher, Paul Caro** et **Michel Pouchard,** présentée par M. Henri Moureu.

Les bronzes oxygénés Fe_xWO_3 ont des caractères structuraux très voisins de ceux des phases Co_xWO_3 et Ni_xWO_3 précédemment étudiées, les structures dérivant de celles de WO_3. Le degré d'oxydation + II du fer a été déterminé par effet Mössbauer. La nature interstitielle ou substitutionnelle du site occupé par l'élément de transition T dans ce type de phase a été discutée. Si la microscopie électronique révèle une certaine inhomogénéité dans la répartition des défauts oxygénés du réseau au sein des plans de cisaillement, ceux-ci semblent trop peu nombreux pour expliquer une substitution du tungstène par l'élément T.

Les bronzes de tungstène M_xWO_3 sont caractérisés du point de vue structural par l'insertion d'un gros cation M^{n+} dans un réseau d'octaèdres WO_6 plus ou moins déformés et liés par leurs sommets [1]. La coordinence du site occupé par l'élément M est égale à 12 lorsque la structure du bronze dérive de celle de WO_3, elle peut atteindre 15 ou 18

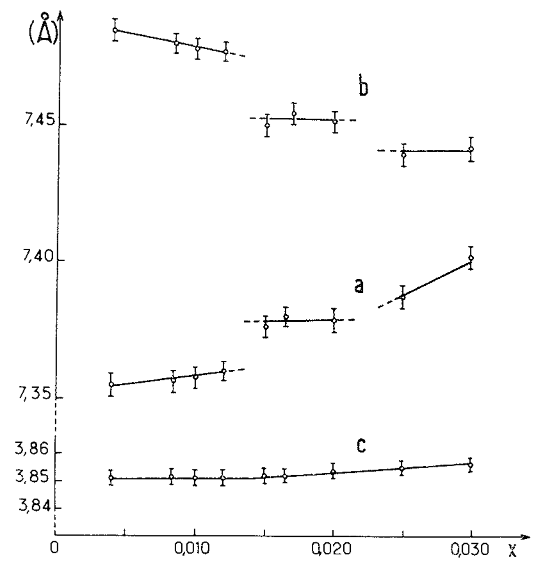


Fig. 1. — Variation en fonction de x des paramètres cristallins de Fe_xWO_3 orthorhombique.

respectivement dans les phases quadratiques et hexagonales étudiées par Magneli [2]. Ekström et Tilley ont montré récemment cependant par microscopie électronique qu'au sein de la phase Ti_xWO_3 le titane n'occupait pas un site interstitiel dans le réseau de WO_3 mais se substituait au tungstène au sein même des octaèdres oxygénés [3]; en revanche le zirconium occuperait un site interstitiel dans la phase Zr_xWO_3 [4]. La synthèse et l'étude des bronzes Co_xWO_3 et Ni_xWO_3 [5] avait déjà soulevé ce problème : la faible taille du cobalt et du nickel permet-elle à ces éléments de s'insérer dans le vaste site de coordi-

nence 12 de la maille perovskite ou bien Co^{2+} et Ni^{2+} se substituent-ils au tungstène? Il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude aux phases homologues Fe_xWO_3, qui permettaient d'envisager l'obtention d'informations nouvelles par résonance Mössbauer sur le noyau de ^{57}Fe.

LE SYSTÈME Fe_xWO_3. — Sur le plan cristallochimique le système Fe_xWO_3 obtenu par synthèse directe à 1 000°C est très voisin des systèmes Co_xWO_3 et Ni_xWO_3. Nous retrouvons des phases monocliniques ($0{,}000 \leqq x < 0{,}004$) et orthorhombiques ($0{,}004 \leqq x \leqq 0{,}030$) isotypes des variétés allotropiques de WO_3 l'une à température ambiante, l'autre entre 300 et 700°C. L'évolution avec x des paramètres cristallins a et b

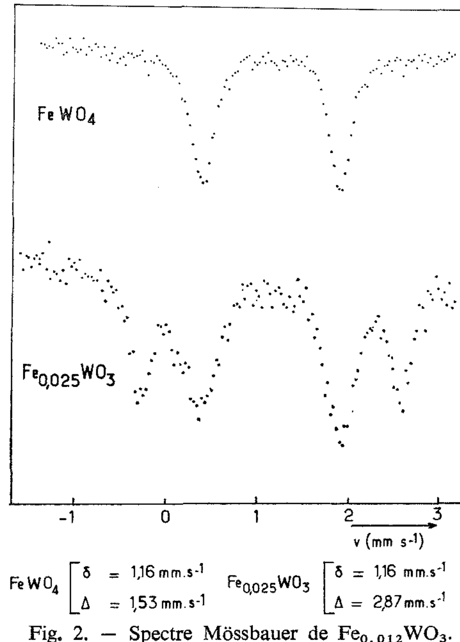


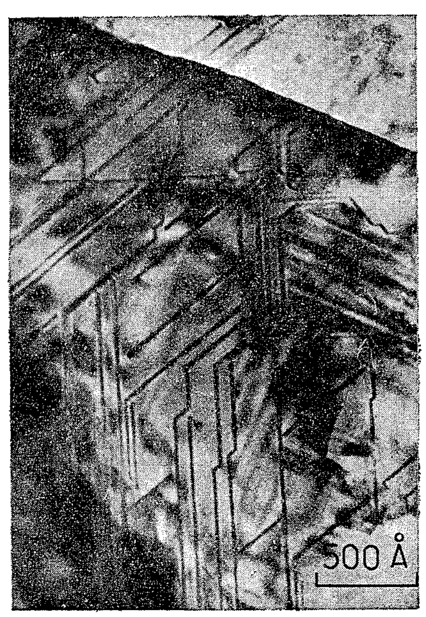
Fig. 2. — Spectre Mössbauer de $Fe_{0.012}WO_3$.

dans le domaine de composition $0{,}004 \leqq x \leqq 0{,}030$ comporte deux discontinuités qui semblent en fait traduire l'existence de trois phases orthorhombiques successives (*fig.* 1). On note pour les valeurs de x supérieures à 0,030 l'absence d'une phase quadratique isotype de la forme allotropique de WO_3 au-dessus de 700°C; on observe un mélange de $FeWO_4$ et d'une phase de Magneli du type W_nO_{3n-2}.

Le degré d'oxydation du fer a été déterminé par résonance Mössbauer sur un échantillon préparé avec du fer enrichi à 90 % en ^{57}Fe, et dont la composition approximative était $Fe_{0,025}WO_3$. Le spectre obtenu (*fig.* 2) indique la présence dans l'échantillon d'une certaine quantité de tungstate $FeWO_4$ (< 2 %) indécelable par analyse radiocristallographique. La valeur du déplacement chimique concernant le ^{57}Fe entré dans le réseau de WO_3 ($\delta = 1{,}16\ \mathrm{mm.s^{-1}}$) indique sans ambiguïté que le fer est au degré d'oxydation +II. Si la valeur de l'éclatement quadrupolaire ($\Delta = 2{,}87\ \mathrm{mm.s^{-1}}$) peut être compatible avec la présence de fer divalent en site octaédrique ([6]), elle ne permet pas néanmoins de trancher entre cette position et un éventuel site interstitiel de coordinence 12 légèrement déformé au sein du réseau orthorhombique.

NATURE DU SITE OCCUPÉ PAR L'ÉLÉMENT T DANS LES PHASES T_xWO_3 (T = Fe, Co, Ni). — La maille élémentaire d'une phase orthorhombique comporte quatre motifs T_xWO_3 si l'ion T^{2+} est interstitiel ([5]), mais quatre motifs $T_{x/1+x}W_{1/(1+x)}O_{3/(1+x)}$ s'il est substitutionnel.

Les mesures de densité excluent la seconde hypothèse si les lacunes d'oxygène sont distribuées statistiquement (tableau). Cependant au sein de telles phases les lacunes d'oxygène sont généralement éliminées par la mise en commun entre octaèdres WO_6 d'arêtes situées dans de véritables plans de cisaillement, phénomène qui entraîne un accroissement de densité compatible avec nos résultats. L'absence de contribution magnétique



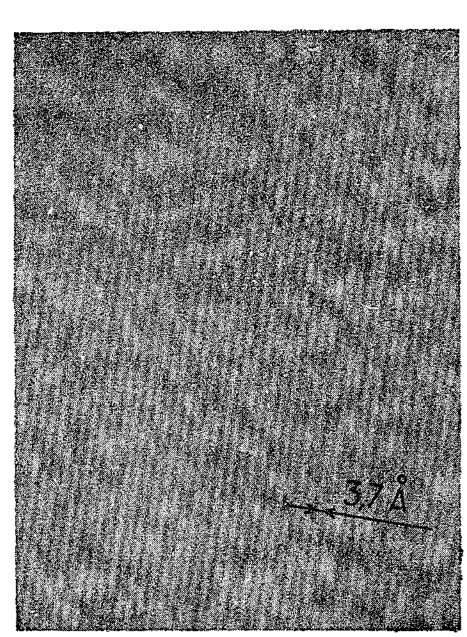


Fig. 3. — Images d'un échantillon de composition globale $Fe_{0,012}WO_3$.

(*a*) Fragment comportant des plans de cisaillement désordonnés.

(*b*) Image de réseau d'un fragment exempt de défauts plans.

du tungstène + V dans les susceptibilités mesurées pour les phases semi-conductrices T_xWO_3 pourrait découler de la formation de paires diamagnétiques $W^{+V}-W^{+V}$ le long de ces plans de cisaillement.

Nous avons donc tenté de déceler par microscopie électronique la présence de plans de cisaillement analogues à ceux rencontrés dans les oxydes déficitaires WO_{3-x}. Ces observations ont été effectuées sur des microcristaux de Fe_xWO_3, Co_xWO_3 et Ni_xWO_3 obtenus par broyage entre deux lames de verre après recuits prolongés. La présence de défauts plans n'a pu être décelée que sur un petit nombre de fragments (*fig.* 3 *a*). Une telle inhomogénéité des échantillons ne permet pas de relier d'une manière rigoureuse la nature et la fréquence des plans de cisaillement à la composition globale. Cependant le nombre de domaines exempts de défauts (*fig.* 3 *b*) semble trop important pour être compatible *a priori* avec la composition des échantillons s'il y avait substitution du tungstène par l'élément T. Il ne faut pas négliger, d'autre part, l'éventualité d'une très légère perte

TABLEAU

Densités mesurées et calculées
dans le cas d'un mécanisme d'insertion et de substitution lacunaire

x	Insertion	d_{calc}	Substitution	d_{calc}	d_{mes} (± 0,015)
0,012......	$Fe_{0,012}WO_3$	7,292	$Fe_{0,012}W_{0,988}O_{2,964}$	7,205	$7,29_0$
0,019......	$Co_{0,019}WO_3$	7,307	$Co_{0,019}W_{0,981}O_{2,943}$	7,164	$7,28_4$
0,040......	$Ni_{0,040}WO_3$	7,326	$Ni_{0,038}W_{0,962}O_{2,886}$	7,044	$7,31_4$
0,007......	$Ni_{0,007}WO_3$	7,271	$Ni_{0,007}W_{0,993}O_{2,979}$	7,219	$7,25_7$

d'oxygène au cours des traitements thermiques préalables effectués en tubes de quartz scellés sous vide, susceptible de donner naissance à quelques plans de cisaillement. Une telle observation a d'ailleurs été faite directement en cours de manipulation lorsqu'un faisceau électronique intense vient frapper l'échantillon.

En conclusion, la synthèse et l'étude d'un nouveau bronze de tungstène et de fer ne permet pas de trancher sans ambiguïté sur la position occupée par l'élément de transition dans les phases T_xWO_3. La microscopie électronique ne met en évidence en particulier qu'un nombre trop restreint de plans de cisaillement, distribués de manière trop hétérogène pour être compatible avec la composition des échantillons dans l'hypothèse pourtant séduisante d'une substitution du tungstène par l'élément T. L'utilisation d'une technique d'ordre à courte distance plus appropriée que l'effet Mössbauer pourra peut-être résoudre le problème.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

(1) P. HAGENMULLER, *Progress in Solid State Chemistry*, 5, 1971, p. 71, Pergamon Press.
(2) A. MAGNELI, *Arkiv Kemi*, 1, 1949, p. 269; *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 315.
(3) T. EKSTRÖM et R. J. D. TILLEY, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 705.
(4) T. EKSTRÖM et R. J. D. TILLEY, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 999.
(5) M. POUCHARD, J. P. CHAMINADE, J. P. DOUMERC, J. C. LAUNAY et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 223.
(6) V. I. GOLDANSKII et R. S. HERBER, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1968.

J. P. D. et M. P. :
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

et

G. S. et P. C. :
Laboratoire des Terres rares,
C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude conformationnelle en relation avec les activités biologiques d'une phénothiazine-*2, 10 *substituée, la diméthothiazine.* Note (*) de

MM. **Jacques Barbe** et **Alain Blanc,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont étudié le moment dipolaire et le spectre de résonance magnétique nucléaire à haut champ de la diméthothiazine. Ils en concluent que le comportement physicochimique de cette molécule est compatible avec un modèle d'action précédemment décrit qui veut que certaines des activités pharmacologiques d'une drogue polybiovalente soient supportées par différentes conformations.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié la conformation-limite paraissant supporter l'activité sympatholytique des phénothiazines-N substituées. Nous avons ainsi enrichi notre modèle initial (2) d'une nouvelle conformation privilégiée ce qui nous permet, en conséquence, de disposer des quatre conformations schématisées sur la figure 1 pour étudier les relations structure-activité des drogues phénothiaziniques.

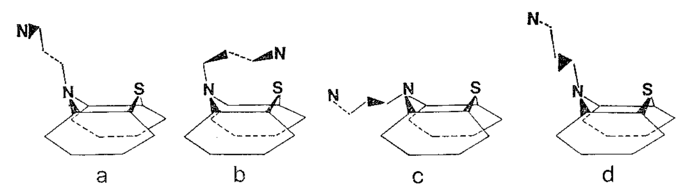


Fig. 1. — Conformations limites supportant les activités sédative, *a*; antihistaminique, *b*; spasmolytique, *c*; et sympatholytique, *d*.

L'activité antisérotonine étant, elle-même, intimement liée à la structure moléculaire [(3), (4)], nous avons voulu en rechercher l'éventuel support stérique. Dans ce but nous avons entrepris l'étude d'une phénothiazine-2.10 substituée réputée pour son activité antimigraineuse : la diméthylsulfamido-2 (diméthylamino-2′ propyl)-10 phénothiazine ou diméthothiazine (5). Nous avons rassemblé dans le tableau I les principales propriétés pharmacologiques de cette substance [(6) à (11)] en les associant au code simple déjà utilisé dans nos recherches antérieures (1). Dans ce même tableau nous rapportons la valeur numérique de la fraction molaire, x_i, que le code employé nous permet d'estimer et qui doit caractériser quantitativement les différentes conformations devant supporter les activités biologiques stéréospécifiques.

TABLEAU I

Activités biologiques	Code	x_i
Antihistaminique	+ + + +	0,40
Antisérotonine	+ + +	0,30
Spasmolytique	+ (+)	0,15
Sédative	+	0,10
Sympatholytique	(+)	0,05

En ce qui concerne plus précisément l'activité antisérotonine, il apparaît que, par construction, son support doit être du type H intra. Plusieurs conformations ont été décrites tant pour la sérotonine isolée [(12), (13), (14)] que pour la sérotonine associée [(15), (16)]. Nous avons retenu ici la structure quasi plane étalée de niveau énergétique proche du minimum (14) et qui se superpose d'une part au puissant antisérotonine D qu'est l'acide

lysergique diéthylamide ([17]) et d'autre part à la conformation-limite H intra étalée schématisée sur la figure 2. Cette conformation qui dérive par inversion de l'azote-10 de la conformation H extra étalée-2 rapportée en *d* sur la figure 1, s'appellera désormais H intra étalée-2.

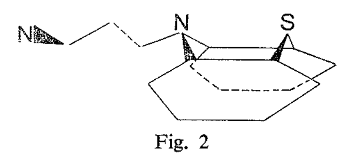


Fig. 2

1. Moments dipolaires. — Nous avons déterminé le moment dipolaire expérimental, μ_{exp}, de la diméthothiazine en mesurant la permittivité électrique par rapport au vide et l'indice de réfraction de plusieurs de ses solutions benzéniques anhydres. Pour cela nous avons utilisé un dipolmètre « DM 01 W.T.W. » et un réfractomètre universel « O.P.L.» Le domaine de fractions massiques exploré était compris entre 11.10^{-3} et 22.10^{-3}. La température était fixée, pendant ces mesures, à (37,00 $\pm$ 0,05°C). La méthodologie appliquée a été celle de Guggenheim ([18]) et Smith ([19]).

Nous avons ensuite comparé ce moment dipolaire expérimental à la valeur théorique, μ_{th}, que le moment dipolaire devrait avoir si notre hypothèse de travail voulant que les différentes activités pharmacologiques stéréospécifiques soient supportées par différentes conformations s'avérait juste. Pour ce faire nous avons préalablement calculé les moments dipolaires théoriques, μ_i, de chacune des conformations retenues, considérées pliées selon un angle dièdre proche de 140° hormis pour la structure H extra repliée qui, par suite de contraintes stériques, présente une plicature plus accentuée. Nous avons dans ces différents cas procédé par addition vectorielle des incréments suivants : $\mu_{(C_6H_5)_2S} = 1{,}48$ D, $\mu_{(C_6H_5)_2NH} = 1{,}08$ D, $\mu_{(CH_3)_2-CH-N(CH_3)_2} = 0{,}91$ D ([20]). Pour ce qui est du N, N-diméthyl benzènesulfonamide, molécule dont le substituant est doté de libre rotation autour de la liaison C—S, nous avons retenu $\mu = 5{,}12$ D ([21]) en considérant par ailleurs que ce moment incrémentiel était dirigé à 45° ($\pm$ 5°) du plan décrit par le cycle aromatique ([22]). Connaissant de plus les fractions molaires, x_i, devant caractériser les conformations étudiées, nous avons pu calculer le moment dipolaire théorique, μ_{th}, par la relation $\mu_{th}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i^2 x_i$. Les résultats de ces calculs, exprimés en debyes, sont rapportés dans le tableau II où ils sont, d'ailleurs, confrontés aux résultats expérimentaux exprimés, eux aussi, en debyes.

Tableau II

μ_i						
H extra étalée	H extra étalée-2	H extra repliée	H intra étalée	H intra étalée-2	μ_{th}	μ_{exp}
4,45	5,47	5,08	3,67	4,82	4,77	4,76 $\pm$ 0,05

2. Spectrographie de résonance magnétique nucléaire. — Cette étude a été réalisée à (37,00 $\pm$ 0,10°C) sur le spectrographe « Caméca 250 MHz » du Comité interuniversitaire de liaison et d'accès aux méthodes physiques pour l'Analyse chimique ([23]). Nous avons utilisé la diméthothiazine en solution à 20 p. cent dans $(CD_3)_2$ SO additionné de $(CH_3)_4$ Si comme référence interne. Nous avons regroupé dans le tableau III les résultats

concernant la chaîne alkylamine. Il y a là les déplacements chimiques, δ, en parties par million, mesurés pour un balayage de 3 000 Hz, suivis de la multiplicité du signal correspondant.

TABLEAU III

Protons des groupements.......	CH_2 (1′)	CH (2′)	CH_3 (2′)	N $(CH_3)_2$
δ.............	4,10 dd (*) 3,72 dd	2,91 mc	0,99 d	2,20 s

(*) Abréviations : s, singulet; d, doublet; dd, double doublet; mc, massif complexe.

On notera la grande similitude spectrale existant entre la diméthothiazine et la prométhazine [24] en précisant que, dans les deux cas, le déblindage des protons H (2′) et CH_3 (2′) est dû à l'anisotropie de l'azote porté par C (2′).

En conclusion, il apparaît donc logique de considérer l'activité antisérotonine comme une activité stéréospécifique supportée par une conformation privilégiée qui, dans la série des drogues phénothiaziniques, correspond à une structure de type H intra. Elle se distingue ainsi formellement de l'activité antihistaminique et ce contrairement à ce qu'on a longtemps pensé [25].

(*) Séance du 22 décembre 1975.
(1) J. BARBE et A. BLANC, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 117.
(2) J. BARBE, *Relations structure-activité*, Edifor, Paris, 1974, p. 188.
(3) E. J. ARIENS, *Molecular Pharmacology*, I, 1964, Academic Press, New York.
(4) J. JACOB, *Actual. Pharmacol.*, 13, 1960, p. 131.
(5) Les Laboratoires Specia et Rhône-Poulenc nous ont fourni les échantillons.
(6) L. JULOU, R. DUCROT, M-C. BARDONE, J-Y. DETAILLE, C. LÉO, J-C. GUYONNET, G. LOISEAU et J. PASQUET, *Arch. Intern. Pharmacol.*, 159, 1966, p. 70.
(7) J. LECOMTE, *Ibid.*, 167, 1967, p. 285.
(8) E. M. KEARY et D. R. MAXWELL, *Brit. J. Pharmacol.*, 30, 1967, p. 400.
(9) R. DUMITRIU, *Dermato-Vener.*, 14, 1969, p. 441.
(10) N. HIRABAYASHI, M. TAKITA et Y. AIZAWA, *Oyo Yakuri*, 5, 1971, p. 875.
(11) E. SADOWSKY, D. WEINSTEIN, Y. PFEIFER, W. Z. POLISHUCK et F. G. SULMAN, *Arch. Intern. Pharmacol.*, 205, 1973, p. 305.
(12) L. B. KIER, *J. Pharm. Sc.*, 57, 1968, p. 1188.
(13) S. KANG et M. H. CHO, *Theoret. Chim. Acta*, 22, 1971, p. 176.
(14) P. COURRIÈRE, J-L. COUBEILS et B. PULLMAN, *Comptes rendus*, 272, série D, 1971, p. 1697.
(15) I. L. KARLE, K. S. DRAGONETTE et S. A. BRENNER, *Acta Crystal.*, 19, 1965, p. 713.
(16) C. E. BRIGG et V. THEVALT, *Science*, 170, 1970, p. 852.
(17) S. GARATTINI et L. VALZELLI, *Serotonin*, Elsevier, New York, 1965.
(18) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(19) J. W. SMITH, *Ibid.*, 46, 1950, p. 394.
(20) J. BARBE, *Doctorat ès Sciences*, Marseille, 1974.
(21) W. K. PLUCKNETT et H. P. WOODS, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 271.
(22) E. N. GURYANOVA, *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 21, 1947, p. 633.
(23) Mlle M. Noailly a effectué l'enregistrement des spectres.
(24) J. BARBE et A-M. CHAUVET-MONGES, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 935.
(25) J. LECOMTE, *C. R. Soc. Biol.*, 160, 1966, p. 1972.

Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 04.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux bronzes oxygénés de niobium quadratiques.*

Note (*) de MM. **Ninh Nguyen**, **Jacques Choisnet** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nouveaux bronzes oxygénés de niobium, $A_{6-x}Ln_xNb_{10}O_{30}$ (A = Ba, Sr; Ln = lanthanide) et $Ba_{4+x}K_{2-x}Nb_{10}O_{30}$, ont été synthétisés. Ces composés isotypes des bronzes quadratiques de tungstène de Magnéli, sont par ailleurs caractérisés par la présence du niobium simultanément à deux états d'oxydation +4 et +5. L'évolution structurale de la maille quadratique a été étudiée et discutée.

Depuis la découverte par Magneli [1] des bronzes oxygénés de tungstène quadratiques dont la structure est caractérisée notamment par l'existence de tunnels de section pentagonale pouvant accueillir des ions de grande taille, de nombreux oxydes ternaires de ce type ont été isolés et étudiés. Ces derniers composés se distinguent des bronzes correspondants par leur caractère diélectrique, comme le montre l'importante famille des niobates ANb_2O_6 et ABC Nb_5O_{15} étudiés pour leurs propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaire [[2] à [5]]. En revanche, peu d'oxydes de ce type structural, susceptibles de présenter un comportement semi-conducteur, sont actuellement connus.

La présente Note est relative à la synthèse et à l'évolution structurale de nouveaux oxydes ternaires de structure « bronze quadratique de tungstène » dans lesquels le niobium présente simultanément deux états d'oxydation +4 et +5.

Les études antérieures du système BaO-Nb_2O_5 montrent que la structure « bronze de tungstène » ne peut être obtenue pour la composition $BaNb_2O_6$ et laissent penser qu'elle peut être stabilisée par la présence de niobium à l'état d'oxydation +4. Toutefois, les résultats obtenus par les différents auteurs ne permettent pas de conclure de façon certaine. Galasso [6] met en évidence pour la composition $Ba_{0,5}NbO_{2,5}$ une phase de type bronze qu'il ne peut obtenir à l'état pur; Roth [7] note que la composition 6 BaO-5 Nb_2O_5, chauffée sous hélium, conduit essentiellement à une phase de type bronze pour laquelle il propose la formule $Ba_6Nb_{10}O_{30}$. Nous avons donc cherché à lever cette ambiguïté. Un chauffage à l'air à 900°C des mélanges d'oxyde de niobium et de carbonate de strontium ou de baryum dans les proportions : « 6 ACO_3 + 4 Nb_2O_5 », permet dans une première étape d'assurer un départ total de CO_2; la réaction est ensuite effectuée entre 1 000 et 1 200°C en tube scellé sous vide à partir du mélange décarbonaté à l'air, auquel ont été ajoutés du niobium métallique et de l'oxyde Nb_2O_5 dans les proportions :

$$(6\,AO+4\,Nb_2O_5)+0{,}4\,Nb+0{,}8\,Nb_2O_5.$$

Dans ces conditions, deux nouveaux oxydes de structure bronze quadratique de tungstène $A_6Nb_{10}O_{30}$ (A = Sr, Ba) ont été isolés.

Le remplacement du baryum et du strontium dans ces composés par des lanthanides permet par compensation de charges, d'accroître la teneur en niobium à l'état d'oxydation +4. Par action des oxydes Nb_2O_5, Ln_2O_3, des carbonates ACO_3 (A = Sr, Ba) et du niobium métallique à des températures comprises entre 1 000 et 1 250°C suivant le mode opératoire décrit précédemment dans le cas des composés limites $A_6Nb_{10}O_{30}$,

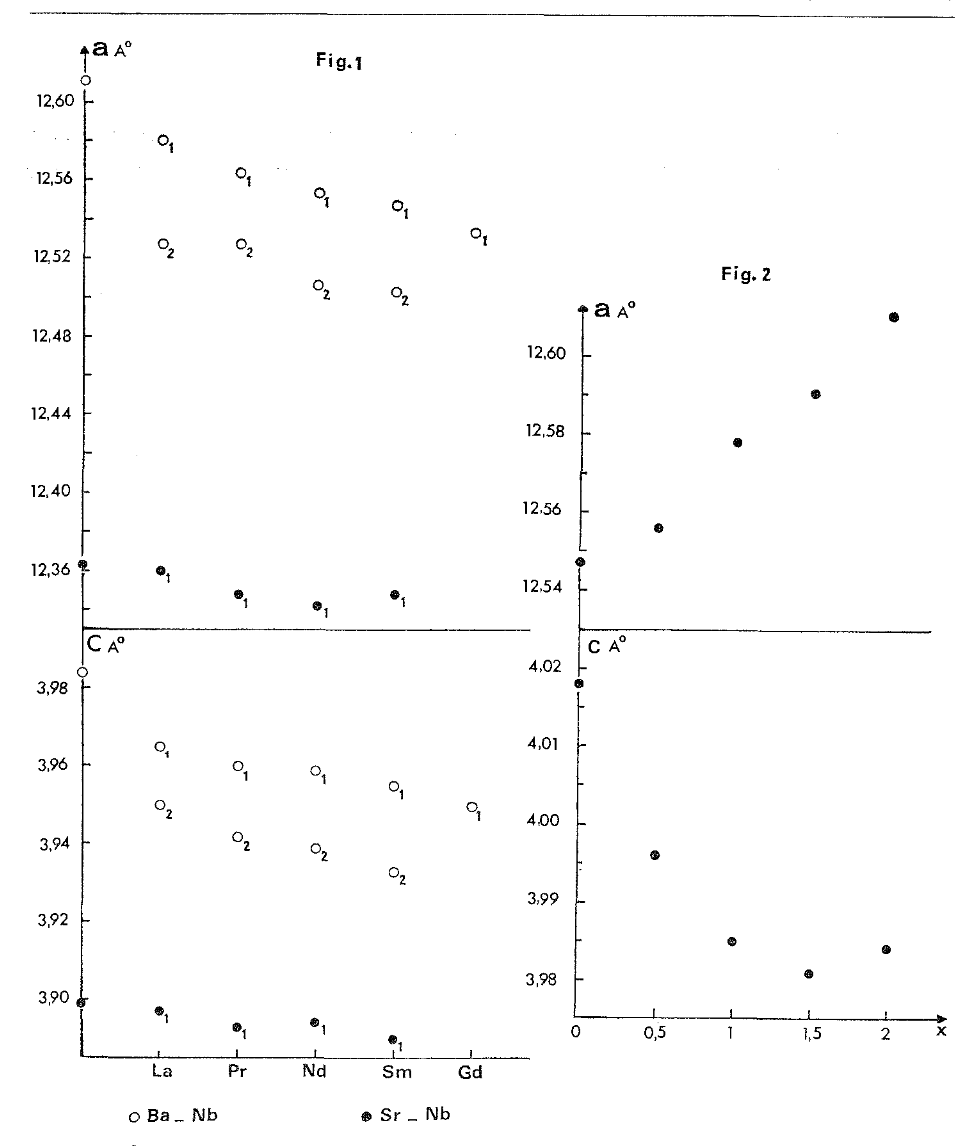


Fig. 1. — Évolution des paramètres *a* et *c* de la maille quadratique des composés $A_{6-x}Ln_xNb_{10}O_{30}$ (A = Ba : ○ ; A = Sr : ●). Les indices utilisés représentent les valeurs du taux de substitution *x*. Les paramètres des composés $A_6Nb_{10}O_{30}$ ($x = 0$) sont représentés sur l'axe des ordonnées.

Fig. 2. — Évolution des paramètres *a* et *c* de la maille quadratique des composés $Ba_{4+x}K_{2-x}Nb_{10}O_{30}$.

deux nouvelles familles de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » ont été synthétisées :

$Ba_{6-x}Ln_xNb_{10}O_{30}$ $0 \leqq x \leqq 2$, Ln = La, Pr, Nd, Sm,

$0 \leqq x \leqq 1$, Ln = Gd,

$Sr_{6-x}Ln_xNb_{10}O_{30}$, $0 \leqq x \leqq 1$, Ln = La, Pr, Nd, Sm.

Tous les composés obtenus se présentent sous la forme de poudres bien cristallisées dont la couleur varie du bleu foncé au noir lorsque la teneur en Nb^{IV} augmente. Des essais de substitution du baryum ou strontium par des lanthanides de taille inférieure à celle du gadolinium, tels que le terbium et le dysprosium, n'ont pas permis d'obtenir des composés purs.

De la même façon, le remplacement dans le niobate $Ba_4K_2Nb_{10}O_{30}$ du potassium par le baryum, permet d'introduire des quantités notables de Nb^{IV}. Par action de l'oxyde Nb_2O_5, des carbonates K_2CO_3 et $BaCO_3$, et du niobium métallique, à des températures comprises entre 900 et 1 250°C, suivant le mode opératoire décrit précédemment, nous isolons une nouvelle famille d'oxydes de type « bronzes de tungstène quadratiques »

$$Ba_{4+x}K_{2-x}Nb_{10}O_{30} \qquad \text{avec} \quad 0 \leqq x \leqq 2,$$

dont la couleur varie du blanc au bleu foncé lorsque x augmente.

Les diffractogrammes de l'ensemble de ces composés ont été indexés sur la base de paramètres d'une maille quadratique voisine de celle de Magnéli. L'examen des caractéristiques structurales de ces phases (*fig.* 1 et 2), fait apparaître les faits suivants :

— dans le cas des bronzes $A_{6-x}Ln_xNb_{10}O_{30}$, pour une même valeur de x, les paramètres a et c de la maille quadratique décroissent progressivement du lanthane au gadolinium, en accord avec la contraction lanthanidique;

— pour un lanthanide donné, les paramètres a et c diminuent lorsque x augmente. Ceci s'explique par le remplacement du baryum et du strontium par les ions lanthanide de plus petite taille. L'évolution plus faible dans le cas des composés du strontium, dont la taille très inférieure à celle du baryum se rapproche de celle des lanthanides, vient confirmer cette constatation;

— l'évolution structurale des composés $Ba_{4+x}K_{2-x}Nb_{10}O_{30}$, en raison des tailles très voisines des ions baryum et potassium, fait bien apparaître le rôle joué par le niobium. La croissance du paramètre a lorsque x augmente, est en accord avec le remplacement de Nb^V par Nb^{IV} de plus grande taille. Par contre, l'évolution du paramètre c est plus complexe : c décroît de façon notable depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$, puis reste sensiblement constant pour les valeurs de $x > 1$. Cette évolution est vraisemblablement liée au caractère ferroélectrique des composés riches en Nb^V. Le niobate limite $Ba_4K_2Nb_{10}O_{30}$, composé ferroélectrique [8] caractérisé par un axe polaire [001], présente en effet, un paramètre c et un volume de maille anormalement élevés par rapport aux autres composés de cette série.

Les résultats obtenus au cours de cette étude constituent une donnée nouvelle de la cristallochimie de la structure « bronze quadratique de tungstène »; ils mettent en évidence le rôle du niobium à l'état d'oxydation +4, dans la stabilisation de ce type structural. La teneur maximale x atteinte dans les composés $A_{6-x}Ln_xNb_{10}O_{30}$ semble essentiellement liée à la taille de l'ion lanthanide : elle est d'autant plus élevée que le lanthanide a une taille plus grande. La valeur maximale de $x = 2$, obtenue pour les composés $Ba_4Ln_2Nb_{10}O_{30}$, permet de penser à une occupation préférentielle des cages pérovskites par les ions lanthanides, en accord avec le fait que les ions lanthanides conduisent fréquemment à des composés de structure pérovskite [9]. La présence dans ces composés

du niobium à deux états d'oxydation +4 et +5, les rapproche des bronzes de tungstène, en accord avec leur couleur. Une étude des propriétés électriques de ces phases est actuellement en cours.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) A. MAGNELI, *Ark. Kemi*, 1, n° 32, 1949, p. 269.
(2) M. H. FRANCOMBE, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 683.
(3) M. H. FRANCOMBE et B. LEWIS, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 696.
(4) P. B. JAMIESON, S. C. ABRAHAMS et J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 4352.
(5) J. RAVEZ, J. BUDIN et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem.*, 5, 1972, p. 239.
(6) F. GALASSO, L. KATZ et R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5898.
(7) R. S. ROTH et J. L. WARING, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 65 A, 1961, p. 337.
(8) E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE et A. SEGMULLER, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, p. 276.
(9) H. P. ROOKSBY, E. A. D. WHITE et S. A. LANGSTON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 447.

Groupe de Cristallographie et Chimie du solide,
E.R.A. 305,
Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
Université de Caen,
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée de composés du type* R—CO—CHO *et* R—CO—CHX_2. *Action de la morpholine, de la pipéridine, et de la* N-*méthyl éthanolamine sur des dérivés de l'acide glyoxylique*. Note (*) de Mme **Arlette Le Rouzic-Bellèvre**, présentée par M. Henri Normant.

La morpholine et la pipéridine réagissent en quantité stoéchiométrique avec le glyoxylate d'éthyle et le dibromoacétate d'éthyle pour donner un di (N-amino) acétate d'éthyle, tandis que le dichloroacétate d'éthyle conduit aux dichloroacétamides correspondants. L'utilisation d'un excès d'amine ne conduit aux diaminoacétylamides qu'à partir des dihalogénoacetates.

Dans les mêmes conditions, la N-méthyléthanolamine donne l'oxazolidine-ester et le dihalogénoacétamide correspondant (Cl ou Br). Un excès d'aminoalcool conduit toujours à l'oxazolidine acétamide.

De nombreuses études du laboratoire portent sur le groupement carbonyle et les diverses substitutions géminées ou mixtes qui représentent un carbonyle potentiel. Ces substitutions peuvent parfois remplacer avantageusement le carbonyle lui-même dans de nombreuses réactions où elles sont utilisées directement [(1) à (4)].

La présente Note traite du problème de la réactivité comparée des dérivés suivants de l'acide glyoxylique : EtO_2C-CHO, $EtO_2C-CHBr_2$, $EtO_2C-CHCl_2$, sur deux amines : la morpholine et la pipéridine, et un amino-alcool : la N-méthyl éthanolamine.

Suivant que l'attaque se fera sur l'un ou l'autre des carbonyles (libre ou potentiel), on peut supposer que l'on obtiendra, soit un amide, soit un gem-diaminé, soit les deux à la fois. Mais la présence de la fonction alcool dans la N-méthyl éthanolamine offre en outre la possibilité de formation d'oxazolidine ou de morpholinolone.

Les différents produits obtenus ont été classés de la façon suivante :

A : $EtO_2C-CH(N\langle)_2$ avec HN⟨ : morpholine ou pipéridine

A′ : $EtO_2C-CH\langle{}^{O-CH_2}_{N(CH_3)-CH_2}$ (cycle oxazolidine : O–CH₂–CH₂–N–CH₃)

B : $\rangle N-CO-CHX_2$ ou $\rangle N-CO-CHO$

avec HN⟨ : morpholine, pipéridine, ou N-méthyl éthanolamine, et X : Cl ou Br

C : $\rangle N-CO-CH(N\langle)_2$ avec HN⟨ : morpholine ou pipéridine

C' : $HOH_2C-CH_2-N(CH_3)-CO-CH<$ (cycle : $O-CH_2-CH_2-N(CH_3)-$)

D' : $H_3C-N<$ (cycle : $CO-CHOH-O-CH_2-CH_2-$)

Les réactions ont été réalisées suivant deux modes opératoires :

(*a*) dans l'éther, à la température ambiante, en quantité stoéchiométrique sur 1/20 à 1/30 de mole de réactif (tableau I); soit sans solvant, dans un excès d'amine de 10 à 20 moles par mole de réactif (tableau II). Les temps de réaction sont de l'ordre de 4 h.

TABLEAU I

Réactif	Amine	Composé obtenu	Rdt (%)	F ou É (°C)	ν (cm⁻¹) C=O ou C(=O)O	δ (CH) (10^{-6})
CO_2EtCHO..........	Morpholine	A	80	66 [1]	1 735	3,45
	Pipéridine	A	74	21	1 740	3,28
	N-méthyl éthanolamine	A'	70	$67/_{15}$	1 740	4,60
$CO_2EtCHCl_2$........	Morpholine	B	80	66 [6]	1 655	6,22
	Pipéridine	B	86	43,5 [6]	1 650	5,95
	N-méthyl éthanolamine	B	91	38 [5]	1 650	6,52 et 6,92
$CO_2EtCHBr_2$.........	Morpholine	A	76	66 [1]	1 735	3,45
	Pipéridine	A	70	21	1 740	3,28
	N-méthyl éthanolamine	B	90	huile	1 635	6,32 et 6,72

TABLEAU II

Réactif	Amine	Composé obtenu	Rdt (%)	F ou É (°C)	ν (cm⁻¹) C=O ou C(=O)O	δ (CH) (10^{-6})
CO_2EtCHO................	Morpholine	A	81	66 [1]	1 735	3,45
	Pipéridine	A	72	21	1 740	3,28
	N-méthyl éthanolamine	C'	79	41	1 635	4,70
$CO_2EtCHCl_2$..............	Morpholine	C	72	122 [7]	1 640	3,72
	Pipéridine	C	92	87 [7]	1 635	3,72
	N-méthyl éthanolamine	C'	74	41	1 635	4,70
$CO_2EtCHBr_2$.............	Pipéridine	A + C	–	–	–	–
	N-méthyl éthanolamine	C'	78	41	1 635	4,70

– Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un appareil « Perkin Elmer » modèle 257, entre lames de KBr, sans solvant ou en suspension dans le nujol.

– Les spectres RMN ont été effectués avec un appareil « Jeol » MH 100, le $CDCl_3$ est utilisé comme solvant et le TMS comme référence interne.

De ces deux tableaux, il est possible d'extraire des premières conclusions qualitatives intéressantes. C'est ainsi que l'on constate une tendance à réagir sur la fonction ester d'autant plus grande que l'on passe de l'aldéhyde au composé dibromé, puis au dichloré. Or cette réactivité sur l'ester dépend du caractère du groupe carbonyle (libre ou potentiel); les conclusions présentées par Kerfanto [8] conduisent à admettre que, pour ce groupement, le caractère positif du carbone décroît dans l'ordre :

$$-CHO > -CHBr_2 > -CHCl_2.$$

L'effet attracteur de ces groupements semble varier en sens opposé. C'est ainsi que :

– dans le cas de l'α, α-dichloro acétate d'éthyle, la réaction dans l'éther à froid se fait d'abord sur la fonction ester quelle que soit l'amine [12]. En présence d'amine en excès, on constate une double réaction;

– dans le cas de l'aldéhyde, c'est le phénomène inverse qui apparaît : dans l'éther à froid la réaction se fait sur la fonction aldéhyde. De plus, on constate que, dans les conditions opératoires, seul l'aminoalcool en excès peut procéder à une seconde attaque (composé C′); avec la morpholine et la pipéridine, le composé A représente le stade final de réaction;

– avec l'α, α-dibromo acétate d'éthyle enfin, suivant les cas, il peut y avoir attaque sur l'ester (amino-alcool dans l'éther), ou sur le carbone gem-dihalogéné (morpholine ou pipéridine à froid).

D'autres expériences nous ont montré d'autre part que l'action de l'aminoalcool sur l'aldéhyde conduit au composé D′ lorsque les réactions sont menées à froid, sans excès d'amino-alcool, dans des solvants autres que l'éther (tableau III) [11].

TABLEAU III

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_2OH-CH_2 \nearrow \end{matrix} NH + CO_2EtCHO$$

Solvant	Composé obtenu	Rendement
Ether.................	A	70
Acétone...............	A	71
Benzène...............	A	47
	+	–
	D′	38
Méthanol.............	A	41
	+	–
	D′	40
Eau...................	D′	77

Dans les mêmes conditions la morpholine et la pipéridine conduisent au dérivé A dans les quatre premiers solvants cités.

Le composé D′ provient vraisemblablement d'une attaque sur la fonction ester, suivie d'une cyclisation :

$$CO_2EtCHO + HN\begin{cases} CH_3 \\ CH_2-CH_2OH \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \end{matrix}\!\!\searrow N \begin{cases} CO-CHO \\ CH_2-CH_2OH \end{cases}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \end{matrix}\!\!\searrow N \begin{cases} CO-CHOH \\ CH_2-CH_2 \end{cases}\!\!\!\!\!\!\!\!\!> O$$

Il semble donc que d'une façon générale, bien qu'ayant une basicité (mesurée par son pK_B dans l'eau) comprise entre celles des deux amines secondaires, la N-méthyl éthanolamine a une tendance beaucoup plus marquée que ces deux dernières à réagir sur la fonction ester.

Pour expliquer l'ensemble des résultats obtenus, d'autres études expérimentales et théoriques nous sont nécessaires; elles sont actuellement entreprises au laboratoire.

(*) Séance du 15 décembre 1975.
(1) M. Kerfanto, *Thèse*, série B, n° 29, Rennes, 1962.
(2) D. Papillon-Jegou, *Thèse*, série B, n° 116, Rennes, 1971.
(3) Y. Le Floc'h, *Thèse*, série B, n° 29, Rennes, 1970.
(4) N. Soyer, *Thèse*, série B, n° 118, Rennes, 1974.
(5) F. M. Pallos, M. E. Brokle et D. R. Arnekley, *Ger. Offen*, 2,218097 (Cl. A. 01 n).
(6) K. Schank, *Chem. Ber.*, 1967, 100, p. 2292.
(7) H. Gross, J. Gloede et J. Freiberg, *Liebigs Ann. Chem.*, 702, 1967, p. 68.
(8) M. Kerfanto, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3539.
(9) Y. Ursy et M. Paty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3812.
(10) J. Parrot et M. Paty, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2413.
(11) J. C. Gaignault, *Thèse Docteur d'Université*, Montpellier 1969.
(12) Par action de la pipéridine sur l'α, α-dibromo acétate de méthyle ou sur l'α, α-dichloroacétate de méthyle dans l'éther anhydre, à température ambiante, on aboutit au composé B [(9), (10)].

Laboratoire de Chimie organique
du Service des Recherches de l'E.N.S. de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CATALYSE. — *Étude de l'adsorption et de la décomposition thermique des métaux carbonyles* $Mo(CO)_6$, $Re_2(CO)_{10}$ *et* $Ru_3(CO)_{12}$, *sur des zéolithes de type* Y. Note (*)
de Mme **Gisèle Coudurier**, M. **Pierre Gallezot**, Mme **Hélène Praliaud**, MM. **Michel Primet** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

Des complexes carbonyles du molybdène, du rhénium et du ruthénium sont introduits dans le réseau d'une zéolithe HY. Leur adsorption et leur décomposition thermique sont suivies par diffraction des rayons X, par spectrométrie infrarouge et ultraviolette ainsi que par des méthodes volumétriques. La perte progressive des coordinats CO conduit à des complexes liés au réseau. puis à des métaux occlus dans la zéolithe.

Depuis quelques années, de nombreux travaux sont consacrés à de nouveaux types de catalyseurs préparés par greffage de complexes de coordination à la surface de supports minéraux ou organiques ([1]). Ces systèmes hybrides peuvent allier les avantages respectifs des systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes. Les zéolithes constituent *a priori* un support de choix puisque ces aluminosilicates cristallisés présentent une surface interne très développée et parfaitement définie sur laquelle peuvent se fixer, en des sites bien déterminés, des centres catalytiques tels que cations, métaux ou complexes de coordination.

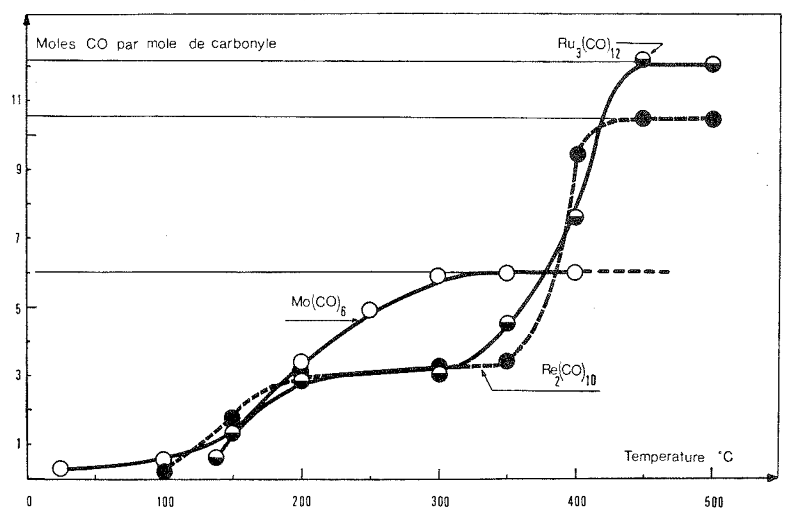
Les complexes cationiques peuvent être introduits par échange ionique; après activation thermique, les cations liés au réseau de la zéolithe ont souvent une coordination incomplète et peuvent constituer des centres actifs en catalyse. Ainsi, nous avons montré que les ions Ni^{2+} localisés par diffraction des rayons X dans les grandes cavités des zéolithes Y catalysent la cyclotrimérisation de l'acétylène en benzène ([2]).

Dans ce travail, nous avons tenté d'introduire dans la zéolithe des complexes organométalliques non chargés de différentes dimensions moléculaires. Les complexes carbonyles mononucléaire, $Mo(CO)_6$, binucléaire, $Re_2(CO)_{10}$ et trinucléaire, $Ru_3(CO)_{12}$, ont été choisis en raison de l'importance en catalyse des métaux correspondants et de la difficulté à les introduire sous forme ionique dans la zéolithe. Le but de cette étude est de caractériser l'état initial de l'adsorption des carbonyles et les différentes étapes de leur décomposition. Les positions des métaux carbonyles dans le réseau poreux sont déterminées par diffraction des rayons X; le mode de liaison avec le support et la nature des complexes formés sont étudiés par spectrométrie infrarouge et ultraviolette. Dans cette Note, nous décrirons essentiellement le mode de préparation des échantillons et la mesure des volumes de CO dégagé au cours de la décomposition thermique.

Les supports utilisés sont des zéolithes NaY (tamis SK 40 Linde, $Na_{56}Al_{56}Si_{138}O_{384}$) et NH_4Y ($Na_6(NH_4)_{50}Y$). La forme NH_4Y est obtenue par des échanges ioniques répétés de la forme NaY dans des solutions normales d'ions NH_4^+. Les métaux carbonyles utilisés sont des produits commerciaux (« Merck » et « Schuchard »). La méthode de préparation consisteà adsorber sur la zéolithe préalablement activée la tension de vapeur du composé carbonyle. Les zéolithes NaY et NH_4Y sont déshydratées et désammoniées par chauffage sous oxygène, puis sous vide à 350°C dans le compartiment A d'une cellule. Le carbonyle préalablement séché est stocké sur tamis moléculaire 4 A dans un autre compartiment B de la

même cellule. Les compartiments A et B sont ensuite mis en communication et l'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte à température contrôlée afin d'augmenter la tension de vapeur du carbonyle qui se sublime et s'adsorbe sur la zéolithe. L'adsorption s'effectue avec une vitesse suffisante entre 25 et 60°C pour Mo $(CO)_6$ et entre 100 et 140°C pour $Re_2\,(CO)_{10}$ et $Ru_3\,(CO)_{12}$. Connaissant les masses respectives de carbonyle et de zéolithe, il est possible d'introduire des quantités contrôlées de carbonyle dans la zéolithe.

La décomposition des carbonyles a été suivie en mesurant la quantité de CO dégagé en fonction de la température. Il a été vérifié, par spectrométrie de masse, que l'oxyde de carbone représente plus de 99 p. cent de la phase gazeuse; les mesures volumétriques



Variations avec la température du nombre de moles de monoxyde de carbone dégagé par mole de carbonyle au cours de la décomposition thermique de Mo $(CO)_6$, $Re_2\,(CO)_{10}$ et $Ru_3\,(CO)_{12}$ déposés sur une zéolithe HY.

peuvent donc donner accès au taux de décomposition du carbonyle. L'échantillon de zéolithe contenant une quantité connue de carbonyle est chauffé dans une cellule à des températures croissantes par paliers de 3 h, puis refroidi à 25°C; la pression est alors mesurée à l'aide d'une jauge « Texas Instruments ». Connaissant le volume du système et après avoir effectué une correction tenant compte de l'adsorption physique de CO sur la zéolithe, on détermine le nombre de moles de CO formé par mole de carbonyle. Les résultats obtenus pour les trois carbonyles sont représentés sur la figure. On constate que l'adsorption initiale des trois complexes se produit sans perte appréciable de CO. Lorsque la température augmente, la décomposition de Mo $(CO)_6$ s'effectue de manière sensiblement monotone et s'achève vers 300°C. Par contre, on constate pour $Re_2\,(CO)_{10}$ la présence d'un palier entre 200 et 350°C correspondant à la perte de trois moles de CO par mole de carbonyle; la décomposition est complète à 450°C. De même, la courbe de décomposition de $Ru_3\,(CO)_{12}$ présente un palier entre 200 et 300°C, puis augmente jusque vers 450°C où la décomposition est totale. L'existence de ces paliers correspond, soit à la formation d'espèces uniques, soit à celle d'un mélange de plusieurs entités en proportions constantes. Quoi qu'il en soit, ces courbes de décomposition montrent que les métaux carbonyles sont fortement stabilisés dans la zéolithe et qu'il existe des états intermédiaires de décomposition où le complexe perd des coordinats et se lie au réseau de la zéolithe.

Les résultats préliminaires obtenus par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge et ultraviolette confirment ces résultats. La détermination des structures cristallines d'échantillons [HY, 8 $Mo(CO)_6$], [HY, 4 $Re_2(CO)_{10}$] et [HY, 3 $Ru_3(CO)_{12}$] permet de localiser les atomes métalliques, soit au voisinage des ouvertures des grandes cavités (molybdène et ruthénium), soit au centre des grandes cavités (rhénium) : les métaux carbonyles sont donc bien adsorbés à l'intérieur du réseau microporeux.

Le spectre infrarouge de $Mo(CO)_6$, déposé à 25°C sur la zéolithe HY, met en évidence une chimisorption faible résultant d'une interaction du carbonyle avec les groupes OH du support. Au cours du chauffage, le spectre évolue et au voisinage de 150°C les bandes observées seraient dues à une espèce du type $\rangle Mo(CO)_4$ qui se décompose à plus hautes températures en perdant progressivement les coordinats CO. Au-dessus de 300°C, toutes les bandes ν CO ont disparu et les bandes ν (OH) sont plus faibles que sur le solide initial avant l'adsorption du carbonyle.

En spectrométrie ultraviolette, l'interaction initiale $Mo(CO)_6$/HY peut s'expliquer par la formation d'un pont $\begin{matrix} \diagdown & \diagup \\ -Mo & -CO- \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}$zéolithe tel que la charge négative du métal augmente. Par chauffage entre 100 et 250°C, il y aurait création d'espèces sous carbonylées possédant éventuellement des coordinats oxygénés qui entraîneraient une oxydation du métal. Au-dessus de 250°C, le spectre est profondément modifié et des bandes à 480 et 720 nm indiqueraient la présence de quantités importantes d'ions Mo^{5+}.

La décomposition totale de $Mo(CO)_6$/HY conduit sans doute à du molybdène sous différents degrés d'oxydation. Le spectre infrarouge de CO chimisorbé sur le solide obtenu ne permet pas la mise en évidence du molybdène métallique. Par contre, la décomposition totale de $Re_2(CO)_{10}$ et $Ru_3(CO)_{12}$ adsorbés sur la zéolithe HY entraîne la formation de particules métalliques, les spectres infrarouges de CO adsorbé sur ces échantillons sont en effet, comparables à ceux précédemment publiés pour le rhénium (3) et le ruthénium (4) déposés sur alumine. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons chauffés à hautes températures (600-900°C) montrent également la présence de cristallites de ruthénium. Ces cristallites ne sont pas détectés à 450°C alors que la décomposition des métaux carbonyles est déjà totale; le métal est alors probablement sous forme de très petites particules dans les cavités de la zéolithe.

En conclusion, ces travaux montrent qu'il est possible d'introduire, dans le réseau poreux des zéolithes Y, des métaux carbonyles de structures très différentes. Le traitement thermique des carbonyles adsorbés conduit à des états intermédiaires de décomposition pour lesquels les complexes ayant perdu des coordinats CO se lient au réseau aluminosilicate et sont ainsi stabilisés. La détermination exacte du processus de décomposition, la caractérisation de la phase métallique et les propriétés catalytiques des systèmes obtenus (complexes greffés et métaux très divisés) font actuellement l'objet d'études au laboratoire.

(*) Séance du 5 janvier 1976.

(1) B. DELMON et G. J. JANNES, *Catalysis Heterogeneous and Homogeneous*, Elsevier, Amsterdam, 1975; P. R. RONY et J. F. ROTH, *J. Mol. Catalysis*, 1, 1975, p. 25.
(2) P. PICHAT, J. C. VEDRINE, P. GALLEZOT et B. IMELIK, *J. Catalysis*, 32, 1974, p. 190.
(3) C. R. GUERRA et J. H. SCHULMAN, *Surface Sc.*, 7, 1967, p. 229.
(4) R. A. DALLA BETTA, *J. Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 2519.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Effet cocatalytique des dérivés carbonylés dans la sulfhydrolyse catalytique des alcools.* Note (*) de MM. **Joël Barrault, Jacques Lucien, Michel Guisnet** et **Raymond Maurel**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans la réaction de substitution des alcools par H_2S sur catalyseur à base d'alumine, vers 300°C, la sélectivité initiale en thiol est limitée par les réactions parasites de déshydratation, spécialement pour les alcools secondaires et tertiaires. On a trouvé qu'en présence de dérivés carbonylés, par exemple de cyclohexanone dans le cas du cyclohexanol, l'activité et la sélectivité en thiol sont augmentées de façon importante. Le thiol se forme alors avec une très grande sélectivité dans une réaction parallèle où la cétone joue le rôle de cocatalyseur.

La réaction de sulfhydrolyse des alcools est une importante méthode de préparation industrielle des thiols et sulfures :

$$ROH + H_2S \rightarrow RSH + H_2O,$$

$$2ROH + H_2S \rightarrow RSR + H_2O.$$

Elle est en général effectuée sur des catalyseurs à base d'alumine, supportant des promoteurs tels que K_2O, WO_3, K_2WO_4, etc. ([1]) à une température d'environ 300°C à pression normale ou sous quelques bars, avec un rapport H_2S/ROH de l'ordre de 2 à 5. Dans ces conditions, les alcools primaires légers tels que méthanol ou éthanol conduisent à des rendements en mercaptans supérieurs à 90 % à conversion totale de l'alcool. Avec les alcools primaires plus lourds et surtout avec les alcools secondaires et tertiaires les rendements diminuent sensiblement à cause de la déshydratation en oléfine.

TABLEAU 1

Activités et sélectivités de différents catalyseurs pour la sulfhydrolyse du cyclohexanol et du n-propanol

Catalyseurs	T°C	Cyclohexanol: Activité globale $mole^{+1}.h^{-1}.g^{-1}$	Cyclohexanol: S_{RSH} (%)	*n*-propanol: Activité globale $mole^{+1}.h^{-1}.g^{-1}$	*n*-propanol: S_{RSH} (%)	*n*-propanol: $S_{C_nH_{2n}}$ (%)	*n*-propanol: S_{R_2O} (%)
Alumine A	290	$5,10.10^{-2}$	2,7	$4,00.10^{-2}$	15,0	20,0	32,5
	250	$1,10.10^{-2}$	1,8	–	–	–	–
Alumine A + 1,3 % Na_2O	290	$0,91.10^{-2}$	4,2	$0,35.10^{-2}$	34,0	14,0	23,0
	250	$0,15.10^{-2}$	8,0	–	–	–	–
Alumine A + 3 % K_2O	300	$0,23.10^{-2}$	28,0	$0,11.10^{-2}$	80,0	8,0	4,5
Alumine A + 3,7 % WO_3	290	–	–	$6,5.10^{-2}$	29,0	17,5	26,7
	250	$2,5.10^{-2}$	5,0	$1,7.10^{-2}$	24,0	13,0	31,5
Alumine A + 1,3 % Na_2O + 3,7 % WO_3	290	–	–	$0,90.10^{-2}$	51,0	15,0	16,5

Dans le tableau I sont portées les valeurs des activités et sélectivités initiales (extrapolées à taux de transformation nul) que nous avons obtenues sur cinq catalyseurs typiques, le *n*-propanol et le cyclohexanol ayant été choisis comme exemples représentatifs des alcools primaires et secondaires. Les expériences sont effectuées en réacteur différentiel à flux, à pression atmosphérique avec un rapport $H_2S/ROH = 2$. L'alumine utilisée est l'alumine A « Rhône Progil », de granulométrie 0,16 à 0,25 mm et d'aire voisine de 300 m^2/g.

Le cyclohexanol ne donne que du thiol et de l'oléfine; la sélectivité en oléfine est donc le complément à 100 de la sélectivité en thiol. Dans le cas du *n*-propanol, on obtient en outre l'étheroxyde et le sulfure, les sélectivités étant telles que

$$S_{RSH}+S_{olef}+2\,S_{R_2O}+2\,S_{R_2S} = 100.$$

On voit que si la vitesse globale est à peu près la même pour les deux alcools, la substitution est nettement défavorisée dans le cas de l'alcool secondaire.

Ces résultats sont nettement moins optimistes que ceux qui ont été publiés par Folkins et Miller (2). Nous avons appris par ailleurs (3) que la sélectivité en cyclohexane-thiol pouvait atteindre en pratique des valeurs bien supérieures à celles du tableau I, même à taux de conversion quasi total. En cherchant les causes de ces différences, nous avons découvert qu'une impureté souvent présente dans le cyclohexanol commercial, la cyclohexanone, a un effet important sur le cours de la réaction.

Le tableau II donne les valeurs des activités et sélectivités initiales obtenues avec l'un des catalyseurs précédents en ajoutant aux alcools des quantités progressivement croissantes des dérivés carbonylés correspondants. On voit que l'activité globale et la sélectivité en thiol sont nettement augmentées. En fait la vitesse de formation du thiol peut être représentée par la formule $r_{RSH} = a\,P(C = 0)+b$ tandis que la vitesse de déshydratation reste constante.

TABLEAU II

Effet des carbonylés sur la sulfhydrolyse catalytique

$Al_2O_3 + 3\,\%\,K_2O$; $p = 1$ atm; $H_2S/ROH = 2$

OH + =O

% =O	0,15	1,10	2,90	6,00
Activité globale ($mole^{+1}.h^{-1}.g^{-1}$)	$2,28.10^{-3}$	$2,86.10^{-3}$	$4,10.10^{-3}$	$6,20.10^{-3}$
S_{RSH} (%)	28,0	46,5	61,5	72,5
r_{RSH} ($mole^{+1}.h^{-1}.g^{-1}$)	$0,64.10^{-3}$	$1,33.10^{-3}$	$2,52.10^{-3}$	$4,50.10^{-3}$

n-PrOH + EtCHO

% EtCHO	0	1,67	3,60	5,80	10,80
Activité globale ($mole^{+1}.h^{-1}.g^{-1}$)	$1,10.10^{-3}$	$1,95.10^{-3}$	$2,80.10^{-3}$	$3,50.10^{-3}$	$4,45.10^{-3}$
S_{RSH} (%)	80,0	85,0	80,0	78,0	76,0
r_{RSH} ($mole^{+1}.h^{-1}.g^{-1}$)	$0,90.10^{-3}$	$1,66.10^{-3}$	$2,20.10^{-3}$	$2,72.10^{-3}$	$3,41.10^{-3}$

Ainsi, à la réaction normale de substitution nucléophile par H_2S, qui est accompagnée d'une inévitable déshydratation, s'ajoute en présence de cétone une réaction parallèle de pure substitution, dont l'activité est proportionnelle à la concentration de cétone. Cette réaction nouvelle n'est pas une simple transformation de la cétone ajoutée : l'augmentation d'activité et de sélectivité se maintient jusqu'à un taux de transformation de l'alcool supérieur à 90 % comme nous l'avons vérifié. Il s'agit donc bien d'un effet de cocatalyse par le dérivé carbonylé.

Nous publierons prochainement les résultats détaillés de ce travail, et nous montrerons que cette cocatalyse est un phénomène général : nous l'avons observée avec de nombreux dérivés carbonylés et sur divers catalyseurs. Les recherches sont actuellement poursuivies en vue de préciser le mécanisme de cette réaction nouvelle.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

(1) H. O. Folkins et coll., US 2, 786, 079-2, 820, 060 à 063.

(2) H. O. Folkins et E. L. Miller, *I and EC Process Design and Develop.*, 1-4, 1962, p. 271-276.

(3) J. C. Thibault, J. H. Blanc et J. F. Mariotti, Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Communication personnelle.

Groupe de Recherches sur la Catalyse en Chimie organique,
E.R.A. du C.N.R.S.,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Étude stéréochimique et électrochimique du di (β-cyanostyryl) éther*. Note (*) de MM. **Gilles Mabon** et **Georges Le Guillanton**, présentée par M. Henri Normant.

Les trois isomères géométriques du di (β-cyanostyryl) éther ont été séparés et leur configuration attribuée. L'étude électrochimique (polarographie, coulométrie, voltammétrie cyclique) indique des différences de potentiel de demi-vague d'un isomère à l'autre, mais la réduction à l'échelle préparative conduit toujours au diphényl-2.5 hexène-2 dinitrile. Un mécanisme est proposé pour expliquer la formation de ce composé.

Le di (β-cyanostyryl) éther **2** [diphényl-2.6 oxa-4 heptadiène-2.5 dinitrile] peut être obtenu par la méthode de Davis et Fischer ([1]) en déshydratant l'hydroxy-3 phényl-2 propène nitrile **1** par le chlorure de paratoluène sulfonyle (Ts-Cl), en milieu pyridinique (voie A). Le tosylate, **3** intermédiaire probable dans cette réaction, peut être préparé par une autre méthode ([2]) et son action sur **1**, en présence de pyridine, conduit aussi à 2 (voie B).

Ø(NC)C=CH—OH (**1**) —[Ts-Cl, pyridine, A]→ Ø(NC)C=CH—O—CH=C(Ø)CN (**2**)

Ø(NC)C=CH—ONa —[Ts-Cl, eau/acétone]→ Ø(NC)C=CH—O—Ts (**3**) —[Ⓑ Ø(NC)C=CH—OH, pyridine]→ **2**

I. Étude stéréochimique. — La préparation, selon la voie A, conduit à un mélange de trois isomères (EE, EZ et ZZ) séparables par chromatographie sur colonne de gel de silice H.

3 ZZ **3 ZE** **3 EE**

La RMN permet d'attribuer sans ambiguïté la configuration EZ à l'isomère de point de fusion le plus bas; il est en effet le seul à présenter un dédoublement des protons vinyliques dans le benzène hexadeutérié. Cet isomère présente en ultraviolet un maximum d'absorption intermédiaire entre ceux des deux autres.

La configuration EE peut être également retenue pour l'isomère ayant le plus faible coefficient d'extinction molaire.

Ces arguments spectrographiques sont corroborés par l'étude stéréochimique de la réaction selon la voie B. Le tosylate **3** existe sous deux formes Z et E séparables par chromatographie sur colonne, alors que les deux isomères Z et E de l'énol **1**, mis en évidence par RMN ([3]), ne peuvent être séparés. La réaction effectuée entre le tosylate E pur **3** et l'énol **1** conduit à un mélange de *di* (β-*cyanostyryl*) *éther* possédant les seules configurations possibles EE et EZ, alors qu'en partant du tosylate Z pur **3** on aboutit au mélange des deux isomères EZ et ZZ. Ces mélanges ont également été séparés par chromatographie sur colonne et l'identification des trois isomères obtenus par la voie A est donc possible (tableau I).

TABLEAU I

	F (°C) (méthanol)	Rf (benzène)	Ultraviolet λ_{max}^{EtOH}	Ultraviolet ε	RMN $\delta_{H\ (vinylique)}$ C_6D_6
EE	170	0,15	294	18 000	5,8 (2 H)
EZ	145	0,23	302	25 000	6,03 (1 H) 6,13 (1 H)
ZZ	195	0,10	305	25 000	6,22 (2 H)

La proportion des isomères formés selon la voie A dépend de la température de la réaction. A 0°C il se forme presque exclusivement les isomères EE et EZ, alors qu'à 70°C on obtient uniquement les isomères EZ et ZZ. L'isomère ZZ, de point de fusion le plus élevé, semble le plus stable, ce qui est en accord avec sa structure.

II. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE. — Les mesures polarographiques effectuées soit dans le milieu eau-éthanol, soit dans l'acétonitrile anhydre, montrent habituellement deux vagues de réduction dont les caractéristiques $E_{1/2}$ (volt/ECS ou Ag/Ag^+ CH_3CN) et Id (μ A) sont notées dans le tableau II.

TABLEAU II

	Eau-Éthanol 40/60, C = 10^{-3} M			CH_3CN pur, C = 3.10^{-3} M
	LiCl 0,1 M	Et_4NI 0,1 M	Bu_4NI 0,05 M	$Et_4N\ ClO_4$ 0,1 M
EE	−1,46 (1,8) −1,93 (3,6)	−1,41 (3,5) −1,72 (3,6)	−1,67 (6,4) -	−1,97 (10) −2,48 (24,5)
EZ	−1,31 (1,8) −1,61 (1,6)	−1,56 (3,8) −1,82 (3,6)	−1,64 (6,6) -	−1,925 (9) −2,47 (25)
ZZ	−1,61 (3,3) −1,92 (4,5)	−1,51 (4,2) −1,73 (3,0)	−1,53 (3,9) −1,67 (3,3)	−1,895 (9) −2,46 (24)

Les coulométries en milieu eau-éthanol et en faible concentration en dépolarisant, indiquent la consommation de 1,9-2,0 F/M.

L'ordre de réduction des isomères est lié à la nature de l'électrolyte support en milieu hydro-alcoolique, alors qu'en milieu acétonitrile anhydre on trouve une plus grande difficulté de réduction dans l'ordre ZZ, EZ, EE, ordre que l'on pouvait attendre d'après des résultats antérieurs [4].

La voltammétrie cyclique en milieu acétonitrile anhydre montre que le pic de réduction correspondant à la première vague observée dans ce milieu présente un caractère de réversibilité pour un système rapide; cependant, l'absence de pic anodique indique que le radical anion formé évolue très rapidement dans le milieu.

(Ø)(NC)C=CH–O–CH=C(Ø)(CN) **2**

↓ e^-

$[$(Ø)(NC)Ċ–CH–O–CH=C(Ø)(CN)$]^{\dot{-}}$

↓

(Ø)(NC)C=ĊH + (Ø)(NC)C=CH–O^-

dimérisation → (Ø)(NC)C=CH–CH=CH(Ø)(CN) **4**

H^+ → (Ø)(NC)C=CHOH **1**

OH^- → (Ø)(NC)CH_2 + HCO_2^-

4 ↓ $2e^-$, $2H^+$

(Ø)(NC)C=CH–CH_2–CH(Ø)(CN) **5**

5 ↓ $2e^-$, $2H^+$

(Ø)(NC)CH–CH_2–CH_2–CH(Ø)(CN) **6**

Les électrolyses préparatives sur nappe de mercure, en présence de *p*-toluènesulfonate de tétraéthylammonium comme électrolyte support, à forte concentration en dépolarisant [conditions d'hydrodimérisation décrites par Baizer [5]] indiquent que le radical anion perd l'énolate (Ø)(NC)C=CHO$^-$, car en fin d'électrolyse on peut récupérer l'énol **1** par

acidification, à côté de cyanure de benzyle provenant de la coupure alcaline de l'énolate (4); les conditions de réaction sont trop basiques pour pouvoir obtenir l'alcool saturé correspondant à l'énol (6). Le produit principal de réduction est le *diphényl*-2.5 *hexène*-2 *dinitrile* **5**, composé non décrit dans la littérature [F 96°C, ν_{CN} 2 245, 2 225 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 263 nm (12 000), 223 nm (10 300); RMN : δ_{CH_2} 3,8.10^{-6} (q), $\delta_{\geq CH}$ 4,10.10^{-6} (t), J 7,4 Hz, $\delta_{=CH}$ 6,80.10^{-6} (t), δ_{Φ} 7,40.10^{-6} (m)].

En opérant à un potentiel moins négatif il a été possible d'isoler un produit qui semble être le *diphényl*-2.5 *hexadiène*-2.4 *dinitrile* **4**, produit intermédiaire de la réaction. [F 90°C; ν_{CN} 2 225 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 580 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 295 nm (23 700); RMN : $\delta_{=C-H}$ 6,44.10^{-6} (s) $CDCl_3$].

Le dinitrile **5** est réductible par voie électrochimique ($E_{1/2V}$ − 1,90 (Li^+), -1,70 (Et_4N^+), − 1,70 (Bu_4N^+), et a été transformé en *diphényl*-2.5 *hexane dinitrile* **6** déjà obtenu par réduction d'éthers d'énols (4).

Ces divers résultats permettent de proposer un mécanisme de réduction faisant intervenir le radical $(\Phi)(NC)C=\dot{C}H$, mécanisme différent de celui que nous avions proposé pour l'obtention du dinitrile **6** faisant intervenir l'α-cyano-styrène (4).

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) M. Davis et J. A. Fischer, *Austr. J. Chem.*, 1970, 23, p. 205-209.
(2) I. Fleming et J. Harlem-Mason, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4771.
(3) M. Cariou, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) G. Le Guillanton, M. Cariou et A. Lebouc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2980.
(5) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, 111, p. 215.
(5) G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3458.

Équipe de Recherche, C.N.R.S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse et Électrochimie organiques,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mobilité des dislocations dans les monocristaux de cuivre de coupe* (111) *déformés par champs magnétiques.* Note (*) de MM. **Chi-Yuen Chiem** et **Maurice Leroy**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le cas de contraintes dynamiques élevées ($\sigma \simeq 10^8$ dynes/cm²), la vitesse de déformation plastique $\dot{\varepsilon}_p$ est fonction du nombre ρ_m de dislocations mobiles pendant le glissement, de la contrainte de cisaillement résolue τ et de la somme des coefficients d'amortissement visqueux B : $\dot{\varepsilon}_p = \rho_m b^2 \tau / B$.

Afin de mettre en évidence l'influence de B sur la déformation et les divers modèles d'interaction dislocations-phonons, dislocations-électrons, nous avons sollicité des monocristaux de cuivre de coupe (111) de 293 à 1,85 K par des champs magnétiques intenses et pulsés. Parallèlement, nous avons étudié l'influence de $\dot{\varepsilon}_p$ sur la mobilité des dislocations.

Les études sur la mobilité des dislocations dans les métaux c. f. c. ([5]) montrent que la vitesse v des dislocations est proportionnelle à la cision résolue $\tau . v$ et τ sont liés par la relation :

(1) $$v = \frac{\tau . b}{B},$$

où B est le coefficient d'amortissement visqueux, b le module du vecteur de Burgers et $\tau . b$ la force de frottement visqueux par unité de longueur qui agit sur une dislocation mobile.

Le coefficient d'amortissement total B est la somme de B_p, B_e et B_{dp} qui sont respectivement les coefficients d'amortissement dus aux phonons, aux électrons et à la diffusion phonique [([2]), ([3]), ([4]), ([6])]. Théoriquement, les coefficients de frottement B_i sont limités par la condition $v = V_s/3$.

La figure 1 présente des courbes théoriques et expérimentales des coefficients d'amortissement B et de la déformation ε selon la température de 1,85 à 293 K dans le cas des monocristaux de cuivre de coupe (111) suivant la direction [110] où l'écoulement est maximal.

La courbe théorique $B = f(T)$ est tracée à l'aide de la relation $(B_{dp} + 2\,B_p)$.

Les résultats expérimentaux de Alers et Thompson ([1]) obtenus par la mesure de l'atténuation des ondes acoustiques pour des températures variant de 20 à 300 K et ceux de Suzuki, Ikushima et Aoki ([8]) obtenus par la même méthode, pour $77\ K \leqq T \leqq 300\ K$, ne permettent pas de constater l'apparition de l'amortissement B_e dû à la viscosité électronique.

Nos résultats de $B = f(T)$ montrent qu'il existe une influence prédominante de la viscosité électronique pour des valeurs de T inférieures à 4,2 K. Le tableau I donne une comparaison des valeurs de B obtenues sur le cuivre par divers auteurs [([1]), ([7]), ([8]), ([9])].

Des mesures de la vitesse moyenne de l'écoulement du métal ($\dot{\varepsilon} \geqq 3.10^3\ s^{-1}$) et de la densité totale de dislocations p montrent que, dans notre cas, la densité de dislocations mobiles ρ_m est environ 10^3 fois inférieure à ρ. Cette constatation permet d'évaluer les valeurs de la vitesse v des dislocations selon la contrainte de cisaillement résolue τ.

L'expression empirique de la vitesse des dislocations est une relation linéaire entre Log v et Log τ :

(2) $$v = v_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{n'},$$

où v_0 est considéré comme égal à 1 cm/s et τ_0 la cission nécessaire pour obtenir v_0. n' est défini par : $n' = [\partial \text{ Log } \dot{\varepsilon}_p / \partial \text{ Log } \tau]_{T, \text{ structure}}$.

Sur les courbes $v = f(\tau)$ (*fig.* 2) obtenues par nos résultats, il semble que cette loi empirique linéaire entre Log v et Log τ ne s'applique que pour les vitesses de déformation

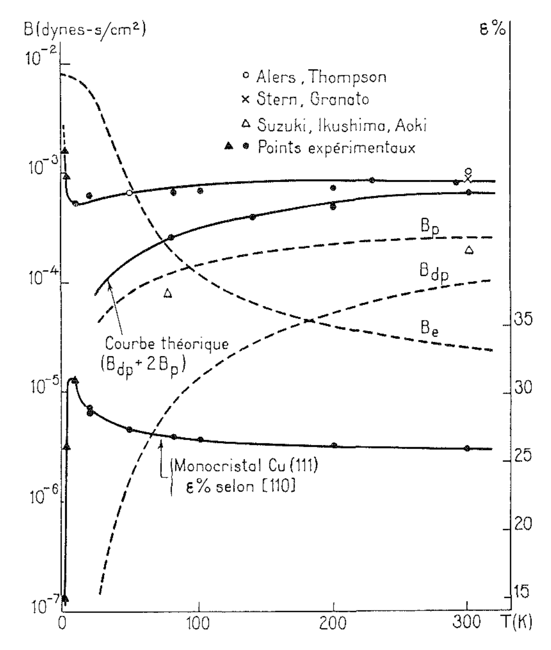


Fig. 1. — Courbes théoriques et expérimentales des coefficients d'amortissement B et de la déformation ε selon la température pour les monocristaux Cu (111) suivant [110].

faibles et moyennes ($\dot{\varepsilon}_p \leqq 10^2$ s^{-1}). Cette limite correspond à une vitesse des dislocations de 100 cm/s environ et un niveau de contrainte de 1,3.10^7 dynes/cm^2. On distingue alors deux domaines :

(*a*) *Domaine des vitesses de déformation moyennes* ($\dot{\varepsilon}_p < 10^2$ s^{-1}). — Les courbes $v = f(\tau)$ sont linéaires. Cette linéarité montre que l'influence des viscosités phoniques et électroniques est très faible dans ce domaine où l'amortissement dû à l'écrouissage est

TABLEAU I

Comparaison des valeurs B *du coefficient d'amortissement visqueux obtenues sur le cuivre par différents auteurs.*

	300 K	78 K	4,2 K	1,85 K
Stern et Granato (1958) ([7])	6,5 (*)	–	–	–
Alers et Thompson (1961 ([1])	8 (*)	5,28 (*)	–	–
Suzuki et coll. (1964 ([8])	0,79 (*)	0,60 (*)	–	–
Vreeland (1967 ([9])	7 (*)	–	–	–
Nos résultats	7,74 (*)	5,60 (*)	3,95 (*)	10,48 (*)

(*) B (en unités : 10^{-4} dynes-s/cm^2).

prédominant. Les pentes n de ces droites sont très sensibles à la température et à la structure du métal. Nous trouvons $n = 0{,}19$ à T = 293 K et $n = 0{,}12$ à T = 1,85 K où n est défini par l'expression $n = [\partial \operatorname{Log} v / \partial \operatorname{Log} \tau]_{T,\ \text{structure}}$. A l'ambiante, on a

$$n' \simeq 1{,}5 \qquad \text{et} \qquad \tau_0 \simeq 4{,}65.10^6\ \text{dynes/cm}^2.$$

(*b*) *Domaine des grandes vitesses de déformation* ($\dot{\varepsilon}_p > 10^2\ s^{-1}$). — On constate une influence très importante de la température. La courbe $v = f(\tau)$ à T = 293 K montre que la vitesse des dislocations v reste inférieure à la vitesse des ondes de cisaillement

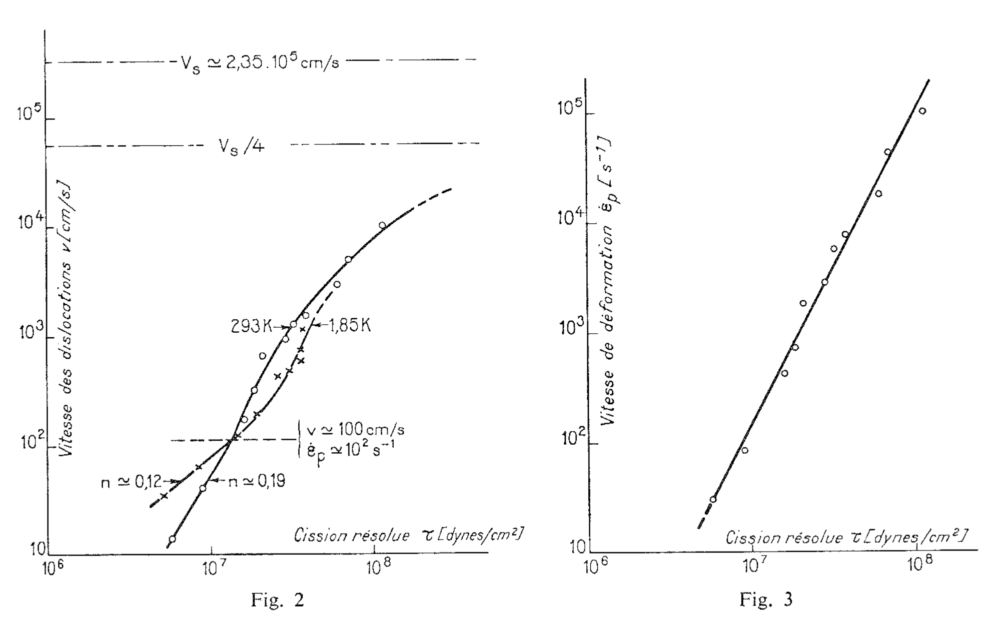


Fig. 2. — Courbes représentatives de la vitesse de dislocations en fonction de la cision résolue [cas des monocristaux de cuivre de coupe (111)].

Fig. 3. — Courbe représentative de la vitesse de déformation plastique en fonction de la cision résolue à T = 293 K [cas des monocristaux de cuivre de coupe (111)].

V_s (cuivre : $V_s = 2{,}35.10^5$ cm/s) et semble tendre asymptotiquement à $V_s/4$, ce qui semble confirmer les prévisions théoriques. La linéarité entre Log v et Log τ disparaît à cause de l'influence beaucoup plus importante des viscosités phoniques, électroniques et de diffusion phonique sur la mobilité des dislocations. Ces facteurs d'influence s'ajoutent à l'action

TABLEAU II

Comparaison des pentes $n' = \partial \operatorname{Log} \dot{\varepsilon}_p / \partial \operatorname{Log} \tau$ *obtenues par divers auteurs sur le cuivre.*

Unités	Température (K)	Coefficient d'amortissement visqueux B (10 dyne^{-4}s-s/cm²)	n'	τ_0 (dynes/cm²)
Vreeland Jr. (1967) (9)	300	7	1	$2{,}7.10^4$
Marukawa (1967 (5)	298	1,2	2	$1{,}0.10^6$
Nos résultats	293	7,74	1,5	$4{,}65.10^6$

de l'amortissement dû à l'écrouissage. La figure 3 montre la relation linéaire entre Log $\dot{\varepsilon}_p$ et Log τ à T = 293 K. La pente définie par $n' = [\partial \text{ Log } \dot{\varepsilon}_p / \partial \text{ Log } \tau]_{\text{T, structure}}$ est de 1,5.

L'expression décrivant cette relation linéaire peut donc se mettre sous la forme :

$$\dot{\varepsilon}_p = \mathrm{A}\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{n'}, \tag{3}$$

où A est un coefficient dépendant de la nature, de la structure et de l'état d'écrouissage du métal, et τ_0 la cision initiale nécessaire pour donner une vitesse de 1 cm/s à la dislocation mobile. La détermination de A donne une valeur égale à $1{,}93.10^2$. Le tableau II compare les pentes n' obtenues par divers auteurs sur le cuivre. Notre valeur de n' est comprise entre celles de Vreeland Jr. (9) et de Marukawa (5), mais notre valeur de τ_0 est très élevée.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) G. A. ALERS et D. O. THOMPSON, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 283.
(2) G. LEIBFRIED, *Z. Phys.*, 127, 1950, p. 344.
(3) M. LEROY, *Viscoplasticité des métaux. Application au formage magnétique* (*Thèse Docteur ès Sciences*, Université de Nantes, 1972).
(4) J. LOTHE, *Phys. Rev.* 117, 1960, p. 704.
(5) K. MARUKAWA, *J. Phys. Soc. Japan*, 22, 1967, p. 499.
(6) W. P. MASON, *Phys. Rev.*, 143, 1966, p. 229.
(7) R. M. STERN et A. V. GRANATO, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 358.
(8) T. SUZUKI, A. IKUSHIMA et M. AOKI, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 1231.
(9) T. VREELAND Jr., *Dislocations Dynamics*, p. 551, edited by A. R. Rosenfield et coll., McGraw-Hill, New York, 1967.

École Nationale supérieure de mécanique,
Laboratoire de Physique du métal,
3, *rue du Maréchal-Joffre,*
44041 *Nantes Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude des acides arsoniques : acidités-complexes des acides arsoniques avec les ions chrome III.* Note (*) de Mme **Brigitte Thumerel** et M. **Jacques Nicole**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans le cadre d'une étude systématique des acides arsoniques, nous avons déterminé par pHmétrie, à la température de 25°C et à force ionique 0,5 M, les trois acidités de l'acide arsonoacétique $HOOC-CH_2-AsO_3H_2$.

Cet acide et l'acide méthylarsonique $CH_3AsO_3H_2$ donnent avec les ions chrome III, en milieu acide, respectivement les complexes $(Cr\ (OOC-CH_2-AsO_3)$ et $(Cr\ (CH_3AsO_3)^+$ dont les constantes de stabilité ont été déterminées par spectrophotométrie ultraviolette — visible — et par potentiométrie.

Les acides arsoniques de formule générale $RAsO_3H_2$, et plus particulièrement les termes supérieurs substitués, ont fait l'objet de nombreux travaux relatifs à la complexation des cations tétravalents dans un but analytique ([1]). Par contre, peu d'études physico-chimiques intéressent les termes les plus simples tels l'acide méthylarsonique et l'acide arsonoacétique malgré les utilisations industrielles des dérivés sodiques et cuivriques dans les domaines de la pharmacie et des fongicides ([2]).

Ces deux acides sont obtenus par échange d'ions sur résine Amberlite IR 120 (H) à partir des sels de sodium préparés respectivement selon les réactions [([3]), ([4])] :

$$Na_3AsO_3 + CH_3I \rightarrow Na_2CH_3AsO_3 + NaI,$$

$$Na_3AsO_3 + NaOOCCH_2Cl \rightarrow NaOOCCH_2AsO_3Na_2 + NaCl.$$

En solution aqueuse, ces composés se dégradent d'autant plus rapidement que la température est élevée. Dans le cas de l'acide arsonoacétique, cette dégradation conduit à un mélange équimolaire d'acide acétique et d'acide arsénique.

L'acidité relativement importante des solutions obtenues ($pH < 3$) nécessite un étalonnage préalable de l'électrode de verre donnant la correspondance entre pH et $-\log C_{H^+}$ à la même force ionique.

La pH-métrie met en évidence la neutralisation simultanée des deux premières acidités de l'acide arsonoacétique (premier point équivalent vers pH 7) tandis que la troisième acidité est nettement séparée (point équivalent vers pH 10,5).

La mesure du pH dans le domaine de neutralisation (0-3 équivalents de NaOH) permet le calcul du nombre moyen $\bar{n}$ d'ions H^+ liés à l'anion ($^-OOCCH_2AsO_3^{=}$) et l'obtention par la méthode de Rossotti des trois constantes correspondant aux équilibres suivants :

$$HOOC-CH_2-AsO_3H_2 \rightarrow HOOC-CH_2-AsO_3H^- + H^+,$$

$$K_1 = 1{,}39.10^{-2};$$

$$HOOC-CH_2-AsO_3H^- \rightarrow {}^-OOC-CH_2-AsO_3H^- + H^+,$$

$$K_2 = 1{,}49.10^{-4};$$

$${}^-OOC-CH_2-AsO_3H^- \rightarrow {}^-OOC-CH_2AsO_3^{=} + H^+,$$

$$K_3 = 1{,}46.10^{-9}.$$

Comparées aux valeurs des constantes de l'acide méthylarsonique ([5]), il apparaît que la substitution d'un hydrogène du groupement méthyle par $-COOH$ a augmenté sensiblement la force de la première acidité et diminué celle de la troisième.

La formation de complexes hydroxydes mono et polynucléaires du chrome trivalent constituant une réaction parasite, nous avons déterminé les constantes correspondant à cette formation

$$Cr^{3+} + H_2O \rightarrow Cr(OH)^{2+} + H^+, \qquad \beta_1 = 10^{-4,24};$$

$$Cr^{3+} + 2\,H_2O \rightarrow Cr(OH)_2^+ + 2\,H^+, \qquad \beta_2 = 10^{-10,11}.$$

Les complexes polynucléaires n'apparaissent pas aux concentrations utilisées.

Indépendamment de l'acide arsonique utilisé, la formation de complexes se traduisant par l'apparition d'une teinte vert foncé, nous avons utilisé la spectrophotométrie pour suivre l'évolution de la réaction. Dans le domaine de longueurs d'onde exploré (400-650 nm), seules les espèces du chrome présentent une absorption avec deux maximums à 425 et 625 nm. Nous observons simultanément une augmentation de la densité optique au fur et à mesure de l'addition d'acide arsonique et un déplacement des maximums vers de plus grandes longueurs d'onde.

La méthode de Job et celle de la densité optique normalisée qui dérive de la méthode du rapport molaire montrent l'existence, dans chacun des cas, d'un complexe 1/1 mononucléaire.

La neutralisation par la soude de mélanges acide arsonique $-Cr^{3+}$ conduit progressivement à la disparition du second point équivalent selon le rapport étudié. La disparition est totale pour le rapport acide/Cr^{3+} = 1. Ce sont, par conséquent, les espèces basiques qui réagissent.

Les relations de conservation de masse, de neutralité électrique et les constantes précédemment obtenues permettent le calcul des constantes de stabilité de chaque complexe.

Nous avons obtenu pour

$$(Cr(CH_3AsO_3))^+ : \quad K = 9,15.10^9,$$

$$(Cr(OOCCH_2AsO_3)) : \quad K = 4,74.10^{10}.$$

L'augmentation de la basicité pour l'acide arsonoacétique conduit à un complexe de stabilité renforcée.

(*) Séance du 5 janvier 1976.

([1]) Kyrs, Pistek et Selucky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 32, (2), 1967, p. 747.
([2]) Stevens et Neuville, Brevet US 3056-670, 1962.
([3]) Grick et Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 807.
([4]) Marquez, *Anal. Soc. Quem Argentina*, 27, 1939, p. 259.
([5]) Gillet, Huyge-Tiprez, Nicole et Tridot, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1743.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.N.S.C.L.,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxynitrures à structure* K_2NiF_4. *Les composés* Ln_2AlO_3N (Ln = La, Nd, Sm). Note (*) de M. **Roger Marchand**, présentée par M. Georges Champetier.

Les oxynitrures de formule Ln_2AlO_3N (Ln = La, Nd, Sm) ont été préparés par chauffage de mixtes Ln_2O_3 — AlN à 1 350°C; on obtient des poudres de couleur jaune, stables à l'air ambiant. Les données cristallographiques ont été précisées. Ces composés sont isotypes de K_2NiF_4.

Plusieurs familles d'aluminates doubles de formule $M^{II}LnAlO_4$ (M^{II} = Ca, Sr ou Eu) ont été décrites ces dernières années [(1) à (4)]. La structure de ces phases est celle de K_2NiF_4 avec distribution statistique de l'élément divalent et du lanthanide dans les sites de coordinence 9. Seul Eu_2AlO_4 présente une distorsion monoclinique qui pourrait être liée à un ordre Eu^{III}-Eu^{II} (2).

Nous nous sommes intéressés dans le présent travail à la préparation d'oxynitrures de même type en faisant intervenir le mécanisme de substitution couplée :

$$M^{2+}+O^{2-} = Ln^{3+}+N^{3-}.$$

Les composés Ln_2AlO_3N (Ln = La, Nd, Sm) ont été préparés à partir de mélanges stœchiométriques Ln_2O_3-AlN. Ces mélanges, pastillés sous 15 t/cm² sont chauffés pendant 24 h à 1 350°C en tubes de nickel scellés sous atmosphère d'azote. Les réactions ne sont totales qu'après plusieurs traitements thermiques entrecoupés de broyages. Le gadolinium et les autres lanthanides de rayon ionique plus petit ne donnent lieu à aucune réaction dans ces conditions.

Ces oxynitrures sont de couleur jaune et stables à l'air ambiant. Ils cristallisent dans le système quadratique et sont isotypes de K_2NiF_4 (groupe spatial I 4/*m m m*).

Les valeurs des paramètres de maille, calculés et affinés à partir des données des diagrammes de poudre sont indiqués dans le tableau I. Les écarts-types sont inscrits entre parenthèses.

TABLEAU I

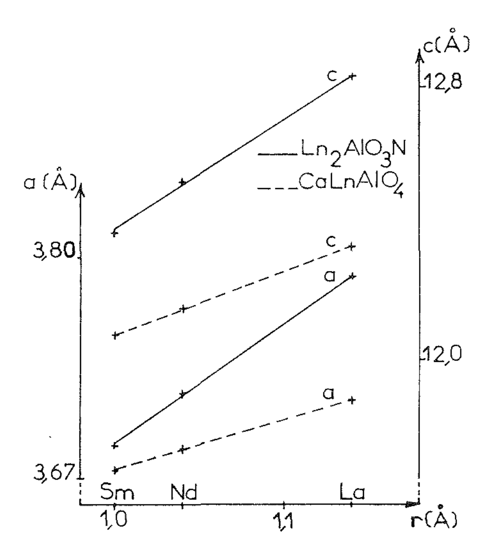
Ln_2AlO_3N	La	Nd	Sm
a (Å)	3,789 (1)	3,720 (1)	3,690 (1)
c (Å)	12,827 (3)	12,520 (5)	12,371 (5)
c/a	3,385	3,366	3,353

La figure représente la variation de *a* et *c* en fonction du rayon ionique du lanthanide et permet la comparaison avec celle des paramètres des phases correspondantes $CaLnAlO_4$. Nous avons utilisé les valeurs des rayons ioniques données par Ahrens (5).

Le diagramme de poudre de Sm_2AlO_3N est indiqué à titre d'exemple dans le tableau II; les intensités des pics de diffraction ont été mesurées par planimétrie.

Une détermination de densité par la méthode de poussée d'Archimède dans le tétrachlorométhane a été effectué pour Ln = Nd. On trouve $d_{obs} = 7{,}0_5$ en accord satisfaisant avec la valeur calculée (d_{calc} = 7,23) pour un nombre d'unités formulaires par maille Z égal à 2.

Dans la structure, les ions Al^{3+} occupent les sites octaédriques, les ions Ln^{3+} les sites de coordinence 9. Chaque maille élémentaire contient 6 oxygène et 2 azote qui se répartissent dans les positions 4 *c* et 4 *e* du groupe spatial.



L'action de l'oxygène a été étudiée par thermogravimétrie dans le cas du samarium. Elle débute vers 400°C et la réaction s'écrit :

$$2\,Sm_2AlO_3N + 3/2\,O_2 \rightarrow 2\,SmAlO_3 + Sm_2O_3 + N_2^{\uparrow}.$$

On déduit de l'augmentation de masse observée le titre en azote de l'oxynitrure de départ; il est en bon accord avec la valeur calculée.

Nous poursuivons actuellement cette étude afin d'étendre cette série d'oxynitrures à tous les lanthanides.

TABLEAU II

Sm_2AlO_3N			
h k l	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
1 0 1......	46	3,533	3,536
0 0 4......	23	3,092	3,093
1 0 3......	100	2,748	2,750
1 1 0......	66	2,608	2,609
1 1 2......	10	2,405	2,404
0 0 6......	25	2,058	2,062
1 0 5......			2,055
1 1 4......	53	1,994	1,994
2 0 0......	38	1,845	1,845
2 1 1......	16	1,635	1,636

Sm_2AlO_3N			
h k l	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
1 1 6......	18	1,618	1,618
1 0 7......	23	1,594	1,594
2 0 4......	18	1,583	1,584
0 0 8......	6	1,543	1,546
2 1 3......	47	1,531	1,532
2 0 6......	28	1,374	1,375
2 1 5......			1,373
1 1 8......	8	1,329	1,330
2 2 0......	15	1,304	1,305

(*) Séance du 22 décembre 1975.

([1]) Y. P. Oudalov, A. Daoudi, J. C. Joubert, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3408.

([2]) J. Fava, Y. P. Oudalov, J. P. Reau, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1837.

([3]) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 538.

([4]) H. Pausch et Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* B, 27, (8), 1972, p. 888.

([5]) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Variations des propriétés électriques et équilibres des sulfures de zirconium en fonction de la pression de soufre et de la température.* Note (*) de MM. **Jean Rasneur** et **Fernand Marion** présentée par M. Georges Champetier.

Les variations de la résistance électrique et du pouvoir thermoélectrique de ZrSy ($1 < y < 1{,}8$), de ZrS_{2-x} et de ZrS_3 sont étudiées en fonction de la température et de la pression de soufre d'équilibre. Les résultats obtenus permettent la détermination des équilibres $ZrSy \rightleftharpoons ZrS_{2-x}$ et $ZrS_{2-x} \rightleftharpoons ZrS_3$.

Nous avons étudié précédemment l'équilibre et la non-stœchiométrie des deux sulfures ZrS_{2-x} et ZrSy ($1 < y < 1{,}8$) en fonction de la température et de la pression partielle de soufre (10^{-7} atm $< P_{S_2} < 10^{-1}$ atm) [1].

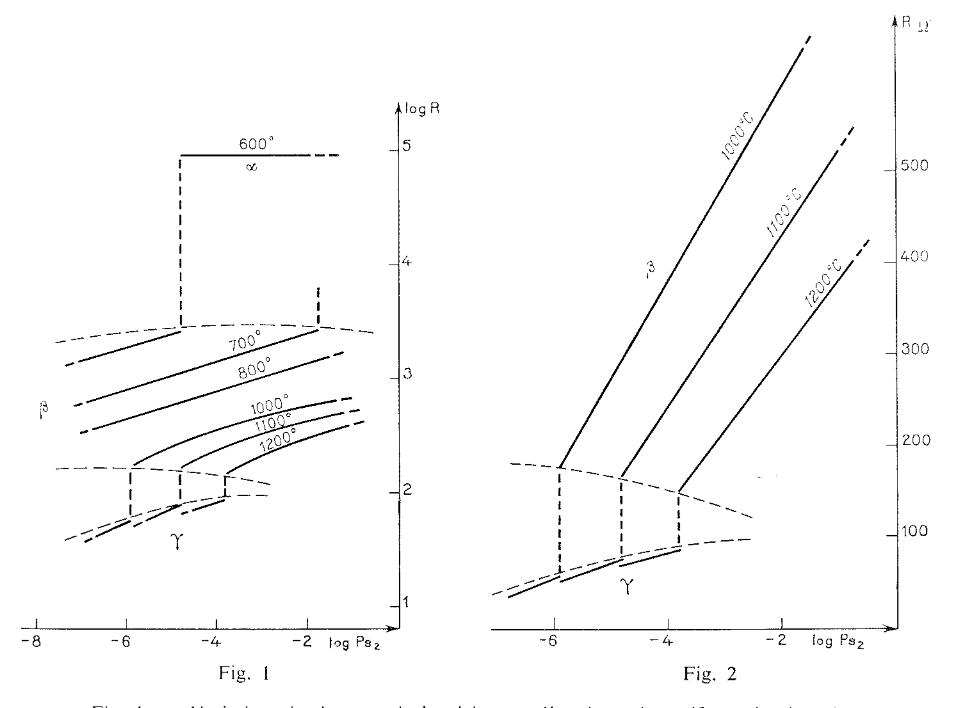


Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance électrique des sulfures de zirconium en fonction de la pression de soufre de 600 à 1 200°C.

Fig. 2. — Variations isothermes de la résistance électrique des sulfures ZrS_{2-x} (β) et ZrSy (γ) en fonction de la pression de soufre entre 1 000 et 1 200°C.

Le sulfure ZrS_{2-x} (phase β) cristallise dans le système hexagonal ($a = 3{,}66$ Å, $c = 5{,}83$ Å) tandis que ZrSy (phase γ) à large domaine de non stœchiométrie est cubique avec un paramètre pratiquement constant = 10,25 Å.

En utilisant le même appareil [1] destiné à protéger les sulfures de zirconium de l'oxydation par des traces d'oxygène et de vapeur d'eau, nous avons suivi les variations de la résistance électrique et de l'effet Seebeck des sulfures β, γ et de ZrS_3 (phase α de structure

monoclinique $a = 5{,}123$ Å, $b = 3{,}627$ Å, $c = 8{,}986$ Å, $\beta = 97{,}15°$) en fonction de la pression partielle de soufre et de la température.

Les résultats des mesures effectuées sur des échantillons polycristallins entre 600 et 1 200°C sont représentés sur les figures 1, 2 et 3. Nous avons utilisé comme conducteurs des fils d'or de 600 à 1 000°C et des baguettes de graphite de 1 000 à 1 200°C.

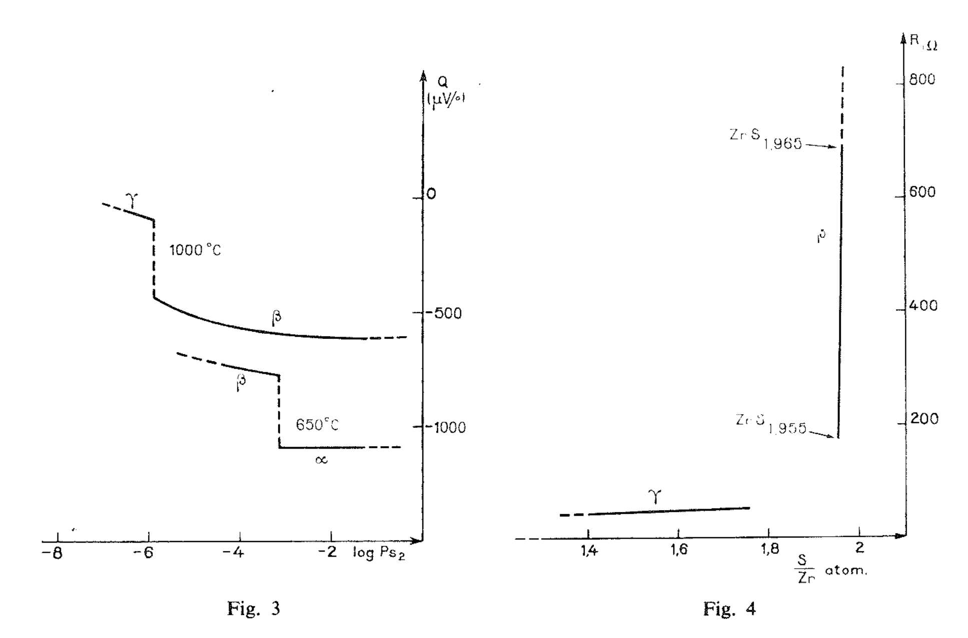


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variations du coefficient Seebeck des sulfures de zirconium en fonction de la pression de soufre à 650 et 1 000°C.

Fig. 4. — Variations de la résistance électrique des phases ZrS_{2-x} (β) et ZrSy (γ) en fonction de la composition chimique à 1 000°C.

TABLEAU

Phase	Stœchiométrie	Résistance	Q Seebeck (μ V/°C)	ε (eV)
α..........	ZrS_3 pratiquement stœchiométrique	élevée et indépendante de la P_{S_2}	−1 100	0,15
β..........	ZrS_{2-x} ($0{,}035 < x < 0{,}045$) lacunes en soufre	type *n*	−600	0,55
γ..........	ZrSy ($1 < y < 1{,}8$) lacunes en soufre zirconium interstitiel	type *n* faible proche d'une conductivité métallique	−60	0,04

Les trois sulfures possèdent une conductivité purement électronique car les mesures de résistance sont identiques en courant continu et en courant alternatif. Les deux sulfures β et γ possèdent une conductivité de type *n* : la résistance électrique décroît en même temps que la pression de soufre. Par contre la résistance électrique de ZrS_3 beaucoup plus forte

que celle des deux autres sulfures reste sensiblement constante en fonction de la pression de soufre ce qui est caractéristique d'un composé pratiquement stœchiométrique.

Les variations isothermes de la résistance électrique du sulfure ZrS_{2-x} suivent entre 600 et 950°C une loi du type $\log R = k \log P_{S_2} + Cte$ avec un coefficient de proportionnalité qui varie de 1/8,2 à 600°C à 1/9,5 vers 950°C. Au-dessus de 1 000°C la résistance varie linéairement en fonction du logarithme de la pression de soufre (*fig.* 2). Le mode de conduction est complexe et ne correspond à aucun mécanisme simple. La phase γ possède une résistance électrique plus faible que celle des deux autres sulfures.

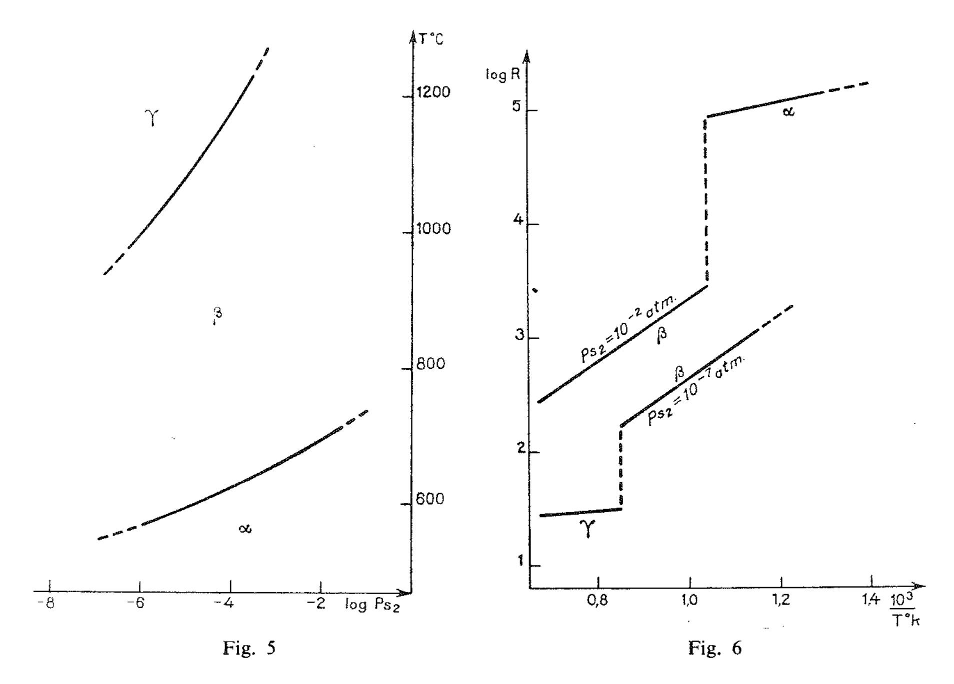


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 5. — Domaines d'existence des différents sulfures α, β, γ dans le plan $\log P_{S_2}$-température.

Fig. 6. — Variations de la résistance électrique des différents sulfures de zirconium en fonction de la température à pressions partielles de soufre constantes ($P_{S_2} = 10^{-2}$ atm et $P_{S_2} = 10^{-7}$ atm).

La représentation de la variation de résistance des phases β et γ en fonction de la composition chimique (*fig.* 4) montre que la résistance électrique du sulfure γ varie très peu avec sa composition tandis que celle de la phase β varie beaucoup.

Les variations isothermes du pouvoir thermoélectrique des trois sulfures (*fig.* 3) indique un effet Seebeck négatif qui augmente en valeur absolue de la phase γ à la phase α Le sulfure ZrSy (γ) possède une conductivité électrique se rapprochant du type métallique, en effet sa résistance qui est faible varie peu avec la composition chimique et son coefficient Seebeck est petit (de l'ordre de $-60\ \mu V/°C$).

Les discontinuités des courbes de variations isothermes de la résistance électrique et de l'effet Seebeck nous permettent de définir les équilibres d'une part entre les phases β et γ et d'autre part entre les phases β et α.

Ces résultats confirment nos précédentes mesures [1] sur l'équilibre $\beta \rightleftarrows \gamma$ obtenu par variations isothermes de la composition chimique et de retrouver la relation

$$\text{(I)} \qquad \log P_{S_2} = -\frac{18\,700}{T} + 8{,}8,$$

l'équilibre entre ZrS_3 et ZrS_{2-x} correspond à la relation

$$\text{(II)} \qquad \log P_{S_2} = -\frac{25\,600}{T} + 24{,}5,$$

les variations d'enthalpie et d'entropie de l'équilibre II ramenés à une mole de soufre S_2 sont :

$$\Delta H = +118 \text{ kcal}, \qquad \Delta S = +113 \text{ u. e.}$$

Les domaines de stabilité des trois sulfures α, β, γ sont représentés dans la plan T°, $\log P_{S_2}$ dans la figure 5. La limite supérieure de la composition chimique de la phase β en équilibre de 600 à 700°C avec ZrS_3 (équilibre II) correspond à la formule $ZrS_{1,965}$. Nous avons suivi les variations de la résistance électrique des trois sulfures à température variable et à pression de soufre constante. Les variations représentées sur la figure 6 dans le plan log R, $1/T°k$ montrent que ces trois sulfures sont des semi-conducteurs

$$[1/R = 1/R_0 \exp(-\varepsilon/kT)].$$

Les énergies d'activation de conduction sont respectivement :

$$\varepsilon_\alpha = 0{,}15 \text{ eV}, \qquad \varepsilon_\beta = 0{,}55 \text{ eV}, \qquad \varepsilon_\gamma = 0{,}04 \text{ eV}.$$

(*) Séance du 22 décembre 1975.

[1] J. RASNEUR et F. MARION, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 301.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80 000 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une chaîne linéaire d'ions complexes* $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]^{3-}_{\infty}$ *dans le composé* $Na_3(UO_2)_2F_7\text{-}6\,H_2O$. Note (*) de MM. **Sadok Chourou** et **Nguyen Quy Dao**, présentée par M. Paul Bastien.

La résolution de la structure cristalline du composé $Na_3(UO_2)_2F_7\text{-}6\,H_2O$ a permis de mettre en évidence une chaîne linéaire d'ions complexes de formule $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]^{3-}_{\infty}$ différente de celle observée auparavant sur le complexe $K_3(UO_2)_2F_7\text{-}2\,H_2O$. Le maillon présente pratiquement la symétrie parfaite D_{2h}.

Le composé $Na_3(UO_2)_2F_7\text{-}6\,H_2O$ a été préparé comme son homologue de potassium $K_3(UO_2)_2F_7\text{-}2\,H_2O$, en mélangeant deux solutions de NaF et de UO_2F_2 de concentration respective 4 et 7 % suivant le rapport molaire $NaF/UO_2F_2 = 2/1$. En plus d'une poudre jaunâtre, des cristaux transparents jaune-verdâtres, de forme parallélépipédique, apparaissent au bout de quelques jours d'évaporation lente effectuée à l'air et à la température ambiante. La littérature [1] signale l'existence du composé $Na_3(UO_2)_2F_7\text{-}4\,H_2O$ préparé dans des conditions légèrement différentes. La formule du composé étudié n'a été établie que lorsque la structure a été entièrement résolue.

Le composé $Na_3(UO_2)_2F_7\text{-}6H_2O$ cristallise dans le système triclinique de paramètres :

$$a = 6{,}997(1)\,\text{Å},\quad b = 7{,}176(1)\,\text{Å},\quad c = 8{,}630(1)\,\text{Å}$$

$$\alpha = 77{,}84(1)^0,\quad \beta = 113{,}30(2)^0,\quad \gamma = 104{,}95(2)^0.$$

Avec un groupement formulaire par maille, la densité calculée est de $3{,}95\ \text{g.cm}^{-3}$.

3 044 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius-CAD4 » avec une anticathode de molybdène et 2 592 réflexions non nulles ont servi à déterminer la structure.

Un seul pic de la fonction de Patterson tridimensionnelle de coordonnées (0; 0,016; 0,53) et de poids moitié environ de celui à l'origine est attribuable au vecteur interatomique U-U. Comme il n'y a que deux atomes d'uranium dans la maille et si nous ne considérons que ceux-ci pour l'instant, la maille est nécessairement centrosymétrique. La densité électronique tridimensionnelle calculée avec la contribution des atomes d'uranium fait apparaître tous les atomes légers, tous en position générale sauf pour un atome de fluor et un atome de sodium qui se trouvent sur des centres d'inversion. Le groupe spatial est donc $P\,\bar{1}$.

Un premier affinement effectué sur les coordonnées et le facteur d'agitation thermique isotrope des atomes d'uranium et de sodium converge avec un facteur de reliabilité R de 0,12. L'affinement général de tous les paramètres des atomes (hydrogènes excepté) avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes d'uranium et de sodium a convergé normalement à la valeur $R = 0{,}039$. Une dernière série différence a été effectuée, cependant nous n'avons pas pu localiser avec certitude les atomes d'hydrogène.

Le tableau donne les paramètres atomiques avec leurs écarts-type. La structure du composé $Na_3(UO_2)_2F_7\text{-}6\,H_2O$ est constituée d'ions Na^+, de chaînes d'ions complexes oxyfluorure d'uranium et de molécules d'eau de cristallisation.

La chaine linéaire d'ions $[(UO_2)F_6\text{-}F_{2/2}]_{\infty}^{3-}$. — Tout comme pour son homologue de potassium [(2), (3)] le composé de sodium présente des chaînes d'ions complexes $[(UO_2)_2\ F_6\text{-}F_{2/2}]_{\infty}^{3-}$. Cette chaîne peut être considérée toujours comme formée de maillon binucléaire de formule $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]_{\infty}^{3-}$. Ce maillon est centro-symétrique, les axes d'uranyle O-U-O sont rigoureusement parallèles, et perpendiculaires au plan des atomes de fluor qui s'écarte très peu (1° environ) du plan de base $(\vec{b}, \vec{c})$ de la maille. Cependant

Tableau

Paramètres atomiques avec leur écart-type

(*a*) *Coordonnées atomiques en fraction de bord de maille.*

Atome	x	y	z
U	0,000 42 (6)	0,010 14 (5)	0,266 64 (4)
Na 1	0,784 5 (7)	0,523 1 (7)	0,022 5 (6)
Na 2	0	0,5	0,5
F 1	0	0	0
F 2	−0,017 5 (9)	−0,304 7 (9)	0,247 4 (8)
F 3	0,022 1 (9)	0,315 1 (9)	0,147 1 (8)
F 4	0,009 7 (9)	0,182 0 (9)	0,473 8 (9)
O 1	−0,283 (1)	0,025 (1)	0,182 (1)
O 2	0,280 (1)	0,039 (1)	0,352 (1)
O 3	0,367 (1)	0,671 (1)	0,220 (1)
O 4	0,375 (1)	0,598 (1)	0,583 (1)
O 5	0,497 (1)	0,301 (1)	0,090 (1)

(*b*) *Facteurs d'agitation thermique :*

(*a*) Agitation anisotrope.

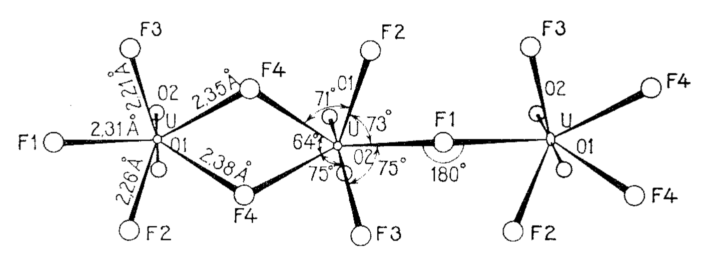
Atome	$\beta_{11}.10^5$	$\beta_{22}.10^5$	$\beta_{33}.10^5$	$\beta_{12}.10^5$	$\beta_{13}.10^5$	$\beta_{23}.10^5$
U	748 (7)	384 (5)	146 (4)	109 (4)	200 (4)	− 39 (3)
Na (1)	989 (105)	1 194 (92)	833 (68)	122 (78)	201 (69)	−238 (67)
Na (2)	1 424 (164)	682 (108)	693 (89)	144 (106)	259 (99)	76 (83)

(*b*) Agitation isotrope.

Atome	B (Å²)	Atome	B (Å²)	Atome	B (Å)²
F 1	2,5 (1)	F (4)	1,77 (9)	O (3)	3,0 (1)
F 2	1,60 (9)	O (1)	1,9 (1)	O (4)	4,2 (1)
F 3	1,72 (9)	O (2)	2,2 (1)	O (5)	3,5 (1)

l'enchaînement des maillons diffère entre les composés de potassium et de sodium. Dans ce dernier l'atome de fluor F 1 qui assure l'enchaînement se trouve à l'opposé des deux atomes de fluor qui assurent le double pont du maillon, alors que dans le composé de potassium c'est un atome de fluor adjacent qui assure le simple pont. La chaîne est rigoureusement linéaire. En effet, l'atome de fluor F 1, se trouvant sur un centre d'inversion, est aligné avec les deux atomes d'uranium U 1 et U 1′ l'angle U 1 − F 1 − U 1′, est de 180°. De plus, grâce à cette position particulière de l'atome de fluor nous pouvons connaître avec une très grande précision (celle de l'uranium) la distance U-F simple pont qui est

de 2,316 5 (5) Å. La distance U-F double pont (U-F 4 et U-F 4') est de 2,365 (9) Å en moyenne. La distance U-O du groupement uranyle linéaire est de 1,78 (1) Å. Grâce à la précision des résultats d'affinement, nous pouvons également voir une différence dans la longueur des liaisons U-F. Lorsque l'atome de fluor est pratiquement libre (cas de la liaison U-F 3 où l'atome F 3 est peu lié avec les molécules d'eau) sa distance de l'atome



Vue et caractéristiques structurales de la chaîne $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]_\infty^{3-}$.

d'uranium est de 2,214 (9) Å. Quand l'atome de fluor est lié avec les molécules d'eau de cristallisation et soumis en plus à une attraction électrostatique (distance F-Na = 2,31 Å) elle est de 2,267 (9) Å c'est le cas de l'atome F 2. Les angles sont également caractéristiques. Celui que font les atomes du fluor assurant le double pont et l'atome central d'uranium est de 64,6 (3)°, tandis que pour les autres atomes de fluor ils sont plus grands. L'ensemble de ces résultats est résumé sur la figure.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) I. I. Chernayev, *Complex Compounds of Uranium* (*Israel Program for Scientific Translations*, Jerusalem, 1966).

(2) J. N. Michailov, A. A. Yudovenko, V. G. Kouznetzov et R. L. Davidovich, *J. Chem. Struc.*, 8, 1972, p. 942.

(3) Nguyen Quy Dao et S. Chourou, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 879.

Institut de Chimie,
Laboratoire de Chimie et Physicochimie minérales,
École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés de deux isopolyanions mixtes* V^{IV}-Mo^{VI} *de rapport* V/Mo = 1/2 *et* 2/1. Note (*) de M. **Daniel Labonnette** et Mme **Simone Ostrowetsky**, présentée par M. Gaston Charlot.

Deux isopolyanions mixtes $\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\V_2^{IV}\end{matrix}O_{18}\right]^{4-}$ et $\left[\begin{matrix}Mo_2^{VI}\\V_4^{IV}\end{matrix}O_{16}H\right]^{3-}$ se forment respectivement à pH 4 et 5 en substituant Mo^{VI} par V^{IV} dans la structure des isopolyanions molybdiques. Ces composés sont étudiés en solution et ont été isolés à l'état de sels cristallisés.

Les isopolyanions mixtes 1/2 et 2/1 résultant respectivement de la substitution de deux et quatre atomes de molybdène VI par le vanadium au degré d'oxydation IV dans la structure hexacondensée des isopolyanions molybdiques.

Le premier composé $\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\V_2^{IV}\end{matrix}O_{18}\right]^{4-}$ a déjà été observé comme produit intermédiaire dans la destruction par la soude de l'héteropolyacide $H_5[PV^{IV}Mo_{11}^{VI}O_{40}]$ [1]; le second $\left[\begin{matrix}Mo_2^{VI}\\V_4^{IV}\end{matrix}O_{16}H\right]^{3-}$ plus substitué n'a pas été signalé.

L'oxydabilité de V^{IV} très grande surtout aux pH auxquels 1/2 et 2/1 se forment impose un travail continuel en atmosphère d'argon.

Propriétés particulières a chaque espèce. — *Composé* 1/2. — Son pH de formation est de 4 à la concentration de 5.10^{-3} M. Le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre chimique des solutions est de 48 h à 45°C. Cette température ne modifie ni la nature ni le pourcentage de l'espèce obtenue à température ambiante.

Les solutions contenant Mo^{VI} et V^{IV} aux concentrations respectives de 2.10^{-2} et 10^{-2} M ne donnent qu'environ 75 % de composé, mais en augmentant ces concentrations on entraîne aussitôt l'apparition de 2/1.

Composé 2/1. — L'espèce $\left[\begin{matrix}Mo_2^{VI}\\V_4^{IV}\end{matrix}O_{16}H\right]^{3-}$ se forme à une température de 70°C et le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre est de l'ordre de 15 jours. A la concentration 10^{-2} M elle apparaît à pH 5.

Comportement en solution. — Les deux espèces sont étroitement liées, on les retrouve ensemble sur les courbes de titrage Mo^{VI}-V^{IV} ou lorsque l'on fait agir un acide ou une base sur l'une ou l'autre des deux espèces.

1° *Dosage de* V^{IV} *par* Mo^{VI} *et de* Mo^{VI} *par* V^{IV}. — Réalisés dans les conditions de pH de température et de temps propres à la formation de chaque composé, ces dosages permettent de préciser le rapport stœchiométrique.

Le dosage à 60°C et à pH 5 de Mo^{VI} à $C = 2.10^{-2}$ M par V^{IV} dont la concentration varie de 2.10^{-3} à 8.10^{-2} M présente sur la courbe densité optique $d = f$ (V/Mo) (*fig.* 1) deux brisures, l'une à V/Mo = 0,5 qui indique la formation de 1/2, l'autre à V/Mo = 2 suivie d'un palier, correspondant au composé 2/1. Le palier est interrompu pour le rapport 3,3 car l'excès de V^{IV} commence à précipiter sous forme d'hydroxyde $VO(OH)_2$.

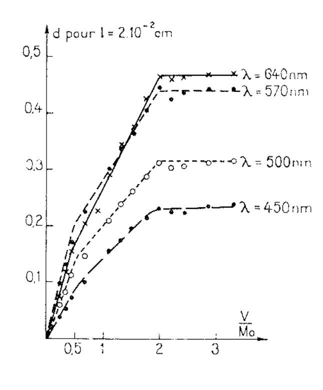


Fig. 1

Le dosage inverse de V^{IV} par Mo^{VI} à 45°C et pH 4 fait aussi apparaître sur la courbe $d = f(\mathrm{Mo/V})$ deux brisures témoignant de la présence des deux espèces.

2° *Comportement en milieu acide et basique* (fig. 2). — (*a*) *Composé* 2/1. — Il est possible à un pH d'environ 6 d'obtenir 2/1 à l'exclusion de 1/2 mais la réaction n'est pas quantitative puisque l'isopolyanion commence à se détruire en hypovanadate et en molybdate. La réaction est complète pour un rapport $OH^-/V^{IV} = 0,75$:

$$\left[\begin{matrix}Mo_2^{VI}\\ V_4^{IV}\end{matrix} O_{16}H\right]^{3-} + 3\,OH^- \rightleftarrows V_4O_9^{=} + 2\,MoO_4^{=} + 2\,H_2O$$

L'acidification progressive par HCl d'une telle solution pour laquelle

$$[Mo^{VI}] = 2.10^{-2}\ M \text{ et } [V^{IV}] = 4.10^{-2}\ M$$

traduit le passage à pH 3,3 de 2/1 à 1/2 suivant la réaction :

$$2\left[\begin{matrix}Mo_2^{VI}\\ V_4^{IV}\end{matrix} O_{16}H\right]^{3-} + 14\,H^+ \rightleftarrows \left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\ V_2^{IV}\end{matrix} O_{18}\right]^{4-} + 6\,VO^{2+} + 8\,H_2O$$

qui nécessite 1,75 H^+/V^{IV}.

Le vanadium qui se retrouve en excès précipite d'abord sous forme d'hydroxyde puis se transforme en cation basique $VO(OH)^+$ avant de passer à l'état de cation vanadyle VO^{2+}. Les spectres d'absorption des mélanges pour lesquels k est calculé en fonction de la somme des concentrations de chaque espèce passent par deux points isobestiques à 480 et 602 nm, points communs aux spectres de 1/2 et 2/1 purs (*fig.* 3).

(*b*) *Composé* 1/2. — $\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\ V_2^{IV}\end{matrix} O_{18}\right]^{4-}$ est préparé par mélange de Na_2MoO_4 et $VOSO_4$ 2.10^{-1} M de manière à avoir $[Mo^{VI}] = 2.10^{-2}$ M et $[V^{IV}] = 10^{-2}$ M.

L'addition de quantités croissantes d'HCl 0,1 M donne lieu à la réaction de destruction suivante.

$$3\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI} \\ V_2^{IV}\end{matrix} O_{18}\right]^{4-} + 18\,H^+ \rightleftarrows 2\,HMo_6O_{20}^{3-} + 6\,VO^{2+} + 8\,H_2O$$

avec $H^+/V^{IV} = 3$.

L'alcalinisation par NaOH 0,1 M entraîne la formation d'une petite quantité d'espèce 2/1 à pH 6 avant la destruction totale :

$$2\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI} \\ V_2^{IV}\end{matrix} O_{18}\right]^{4-} + 10\,OH^- \rightleftarrows V_4O_9^{=} + 8\,MoO_4^{=} + 5\,H_2O$$

La quantité de soude nécessaire est telle que $OH^-/V^{IV} = 2{,}5$.

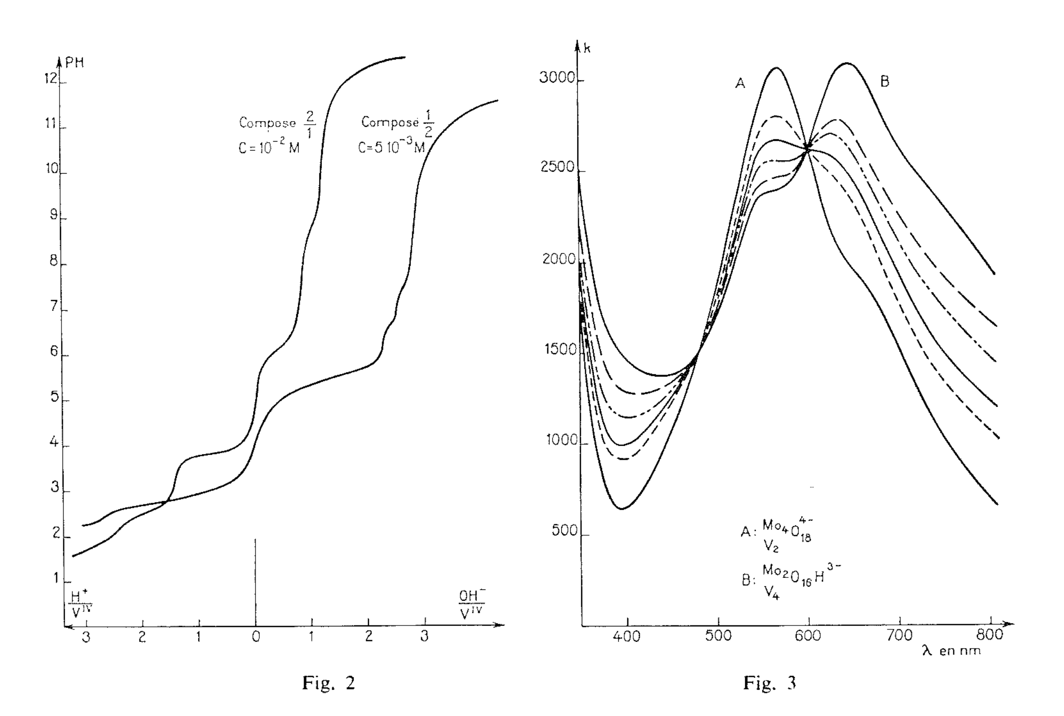


Fig. 2 Fig. 3

D'autres réactions sont susceptibles de conduire à un mélange des deux espèces, ainsi en ajoutant au composé 1/2 déjà formé, un excès de Mo^{VI}, l'apparition progressive de 2/1 se manifeste sur le spectre d'absorption de 1/2 par l'augmentation de l'épaulement à 640 nm.

Préparation de produits cristallisés. — 1° *Sel de potassium de* 1/2. — On opère à basse température car c'est la seule façon d'obtenir ce composé seul. On mélange Na_2MoO_4 1 M et $VOSO_4$ 1 M dans le rapport stœchiométrique, le pH étant ajusté à 4 par addition de HCl concentré. (On vérifie au pH-mètre après plusieurs heures.) On ajoute un excès de KCl en veillant à ce qu'il soit totalement dissou. Le produit de couleur violet

lie de vin met plusieurs jours à se déposer. Il est filtré sous atmosphère d'argon, lavé avec un peu d'éthanol et d'éther puis séché sous vide au dessiccateur.

2° *Sel de potassium de* 2/1. — On porte à ébulition 20 ml de Na_2MoO_4 1 M dans lesquels on verse ensuite 40 ml de $VOSO_4$ 1 M préalablement chauffé et on ajuste le pH à 5,5 par addition de lessive de potasse. La solution étant légèrement refroidie, on ajoute KCl en cristaux. Un produit bleu noir cristallise aussitôt, légèrement impur. La solution mère maintenue à 0°C pendant un ou deux jours laisse déposer des cristaux de même couleur qui sont filtrés, lavés à l'éthanol et à l'éther et séchés dans un dessiccateur sous vide.

Analyse des sels. — Mo^{VI} et V^{IV} sont dosés potentiométriquement par Fe^{2+} en milieu H_3PO_4 13 M (2) après oxydation de V^{IV} en V^{V} (3) et K par précipitation du tétraphenylborate de potassium (4). Le nombre de molécules d'eau s'obtient par différence. Cela nous a permis d'attribuer au sel de 1/2 la formule la plus simple suivante :

$$\begin{matrix} Mo_4^{VI} \\ V_2^{IV} \end{matrix} O_{18}K_4, 10\,H_2O$$

et au sel de 2/1 :

$$\begin{matrix} Mo_2^{VI} \\ V_4^{IV} \end{matrix} O_{16}HK_3, 12\,H_2O$$

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) P. Souchay et G. Bertho, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 42.
(2) G. A. Dean et J. F. Herringshaw, *Talanta*, 10, 1963, p. 793.
(3) G. Gopala Rao et L. S. A. Dikshitulu, *Talanta*, 10, 1963, p. 1023.
(4) A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, 3e ed., Longmans Green et Cie, Londres, 1961, p. 564.

U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées
Laboratoire de Chimie VI,
Université d'Orléans,
Château de la Source,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'iode sur le thiocyanogène mono-iodé.* Note (*)
de M. **Claude Raby**, Mme **Janine Claude** et M. **Jacques Buxeraud**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'addition d'iode au thiocyanogène en quantités équimoléculaires conduit à la formation de thiocyanogène mono-iodé. Les mesures spectrophotométriques dans l'infrarouge permettent d'affirmer la présence exclusive de forme thiocyanate. La possibilité de fixer de l'iode sur le thiocyanogène mono-iodé par ouverture de la triple liaison carbone-azote est envisagée.

Dans un travail antérieur, Mesnard et l'un de nous [1] ont réalisé la formation, l'isolement et déterminé la réactivité du thiocyanogène mono-iodé dont l'existence avait été supposée par Linnemann [2]. En 1937, Kaufmann et Oestringhaus [3] puis Birchenbach et Goubeau [4] ont envisagé son utilisation pour le dosage des hydrocarbures à liaisons multiples. Nous allons essayer de démontrer par des mesures spectrophotométriques dans l'infrarouge que la structure I–SCN est la seule possible. Par ouverture de la triple liaison carbone-azote il est possible de fixer de l'iode par addition.

Il s'agit donc seulement ici de l'action de l'iode sur le thiocyanogène ou sur le thiocyanogène mono-iodé. Par contre, la réaction entre l'iode et l'ion thiocyanate peut, en milieu aqueux ou dans un solvant organique, conduire à la formation d'un complexe par transfert de charge.

Griffith et McKeown [5] puis Skoog et Lewis [6] supposaient la formation de $ISCN^-$ et de I_2SCN^- :

$$I_2 + SCN^- \rightarrow I_2SCN^-.$$

Schoeneschoefen et Henglein [7] puis Briot et Smith [8] formèrent les complexes $ISCN^-$ et I_2SCN^-. Mais le système $I_2 + NCS^-$ est instable et l'oxydation de l'ion thiocyanate conduit à la formation d'un sulfate. Meyerstein et Treinin [9] avaient noté cette instabilité.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° La préparation du thiocyanogène mono-iodé est obtenue par mélange en quantités équimoléculaires d'une solution de thiocyanogène et d'une solution d'iode.

2° La poudre de thiocyanogène mono-iodé est obtenue par évaporation, sous pression réduite, du solvant. Cette poudre homogène, brune, se dissout dans l'éther, le chloroforme, l'alcool. L'analyse donne :

S % calculé : 17,29, S % trouvé : 17,38;
I % calculé : 68,6, I % trouvé : 68,58.

Nous n'avons pas pu déterminer le point de fusion, l'iode se dégage dès que la poudre est chauffée. La solubilité de la poudre diminue rapidement, ce qui fait penser à la formation d'un polymère (I–SCN). Ce polymère est très stable, il ne libère pas de vapeurs d'iode.

3° Les spectres dans l'infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau « Perkin Elmer » modèle 225.

4° Le thiocyanogène tri-iodé est obtenu en mélangeant des quantités équimoléculaires de thiocyanogène mono-iodé et d'iode. Le solvant, l'éther par exemple, est évaporé spontanément. La poudre obtenue, qui ne possède plus l'éclat de l'iode, donne à l'analyse :

S % calculé : 7,2, S % trouvé : 7,2;

I % calculé : 86,7, I % trouvé : 86,7.

Le spectre infrarouge révèle une absence totale de pic à 2 125 cm^{-1} et une bande importante à 1 715 cm^{-1}.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — 1° *Le thiocyanogène mono-iodé en solution.* — La présence d'une bande à 2 130-2 145 cm^{-1} caractéristique de la triple liaison $-C{\equiv}N$ et l'absence de double liaison $>C=N-$ montrent que le thiocyanogène mono-iodé existe uniquement sous la forme thiocyanate sans coexister avec une forme isothiocyanate. L'absence de bande à 1 550-1 700 cm^{-1} montre également l'absence de polymère du type $(I-SCN)_n$ et l'absence de thiocyanogène polymérisé. Cela confirme l'effet stabilisateur de l'iode vis-à-vis du thiocyanogène et par suite la stabilité du thiocyanogène mono-iodé en solution.

2° *Le thiocyanogène mono-iodé en poudre.* — Après élimination du solvant, le thiocyanogène mono-iodé en poudre se polymérise rapidement. L'absence de bande à 2 080 cm^{-1} et la présence d'une bande à 1 710-1 715 cm^{-1} correspondrait à l'absence de triple liaison $-C{\equiv}N$ et à la présence de double liaison $>C=N-$. Ce polymère pourrait avoir la forme d'un trimère cyclique.

S–I
C
N N
I–S–C C–S–I
N

Feher et Linke ([11]) ont isolé le polymère du bromure de thiocyanogène et montré que l'absence de triple liaison et l'apparition de double liaison serait en faveur d'une trimérisation.

3° *Le thiocyanogène tri-iodé.* — Nous avons montré que l'iode pouvait se fixer sur le thiocyanogène mono-iodé selon la réaction

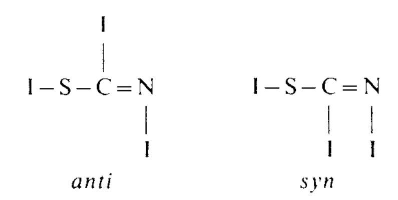
$$I-S-C{\equiv}N+I_2 \rightarrow I-S-CI=NI.$$

La poudre obtenue correspondrait exactement à ce dérivé tri-iodé, le dosage des éléments et le spectre infrarouge le montrent. L'existence du produit chloré du thiocyanogène, le trichlorure de thiocyanogène, fut montrée par Kaufman et Liepe ([12]). La constitution de ce composé fut étudiée à l'aide du spectre Raman et les auteurs notèrent la disparition de la triple liaison $-C{\equiv}N$.

Puis Feher et Linke ([11]), réalisant le dérivé tribromé du thiocyanogène notent également la disparition de la triple liaison et l'apparition d'une double liaison $>C=N-$.

Les expériences sur le dérivé tribromé montrent qu'une très petite quantité ne se polymérise pas directement, mais seulement au bout de quelques jours. Aussi les auteurs pensent que l'isomère *syn* se forme principalement et se polymérise aussitôt, alors que la forme *anti* serait plus stable. L'instabilité de la forme *syn* vient de l'encombrement du brome.

En ce qui concerne le dérivé tri-iodé, l'atome d'iode est encore plus encombrant que l'atome de brome, aussi il semble que le dérivé *syn* ne puisse pas se former facilement. Le dérivé tri-iodé conserve sa solubilité, par conséquent il ne se polymérise pas, ce qui laisse penser que le dérivé formé est stable. Le dérivé *anti* se formerait donc principalement.



L'iode se fixe assez facilement sur la triple liaison $-C\equiv N$. En raison de la faible réactivité habituelle de l'iode, il faut en déduire que l'ouverture de la triple liaison se fait facilement. L'iode qui agit se présente sous forme I^0, il peut donc se comporter comme un accepteur d'électrons, ceux-ci lui étant fournis par le groupement $-C\equiv N$.

La possibilité de fixer deux atomes d'iode sur la molécule de thiocyanogène mono-iodé et la persistance, après addition, d'une double liaison $>C=N-$ confirment la structure du thiocyanogène mono-iodé sous la forme thiocyanate $-S-C\equiv N$ et non sous la forme isothiocyanate $S=C=N-$.

CONCLUSION. — La thiocyanogène mono-iodé est obtenu par action de l'iode sur le thiocyanogène. Ce dérivé est stable en solution mais il se polymérise rapidement lorsqu'il est en poudre. Les mesures spectrophotométriques dans l'infrarouge montrent l'existence d'une triple liaison $-C\equiv N$ qui peut s'ouvrir pour fixer deux atomes d'iode et conduire ainsi à la formation de thiocyanogène tri-iodé.

(*) Séance du 22 décembre 1975.
(1) P. MESNARD et C. RABY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1027 et 1082.
(2) LINNEMANN, *Lieb. Ann.*, 120, 1861, p. 36.
(3) H. P. KAUFMANN et H. OESTRINGHAUS, *Chem. Ber.*, 1, 1937, p. 911.
(4) L. BIRCHENBACH et J. GOUBEAU, *Chem. Ber.*, 70, 1937, p. 171.
(5) O. GRIFFITH et A. MCKEOWN, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 868.
(6) C. LEWIS et D. A. SKOOG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1101.
(7) M. SCHOENESHOEFER et A. HENGLEIN, *Ber. Bruns. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 393.
(8) G. T. BRIOT et R. H. SMITH, *Austral. J. Chem.*, 26, 1973, p. 1863.
(9) D. MEYERSTEIN et A. TREININ, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1114.
(10) C. RABY, *Thèse doct. Pharmacie (État)*, Bordeaux, 1961, Masson et Cie; *Ann. Chimie*, 6, 1961, p. 481.
(11) F. FEHER et H. K. LINKE, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2413.
(12) H. P. KAUFMAN et J. LIEPE, *Chem. Ber.*, 57, 1924, p. 923.

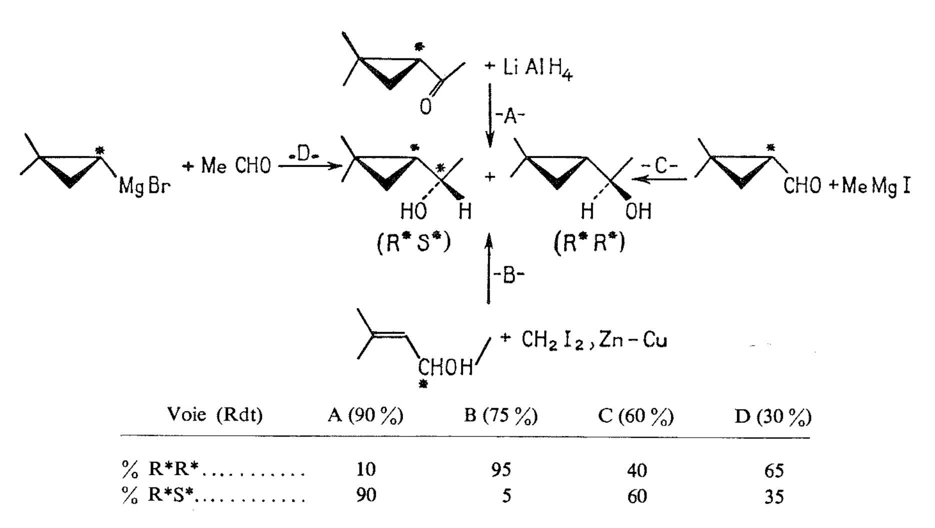
Laboratoire de Chimie organique,
U.E.R. de Médecine et de Pharmacie
de Limoges,
11, *rue François-Chénieux,*
87032 *Limoges Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses diastéréosélectives d'alcools cyclopropaniques secondaires aliphatiques (diméthyl-2.2 cyclopropyl) methyl carbinols* R*R* *et* R*S* Note (*) de MM. **Pierre Chautemps** et **Jean-Louis Pierre**, présentée par M. Georges Champetier.

Les alcools du titre sont préparés par quatre voies diastéréosélectives complémentaires et la stéréochimie de ces réactions est discutée.

Parallèlement à l'étude de la réduction des époxy-cétones et de l'époxydation des alcools éthyléniques secondaires (1), nous avons entrepris l'étude stéréochimique comparée de la réduction des cyclopropyl cétones et de la cyclopropanation (réaction de Simmons et Smith) des alcools éthyléniques secondaires. A la suite des travaux de Roquet (2), concernant la réduction des cyclopropyl cétones, nous avons limité notre étude. Cette Note rapporte et discute quatre voies d'accès complémentaires aux (diméthyl-2.2 cyclopropyl) méthyl carbinols R* R* et R* S*.

La figure 1 résume nos résultats expérimentaux.



Voie (Rdt)	A (90 %)	B (75 %)	C (60 %)	D (30 %)
% R*R*...........	10	95	40	65
% R*S*...........	90	5	60	35

Fig. 1. — Résultats expérimentaux.

La cétone cyclopropanique avait été décrite dans (2). L'organomagnésien cyclopropanique a été préparé selon la séquence réactionnelle suivante :

tBu—OH $\xrightarrow{H^+}$ (alcène) $\xrightarrow[TEBA]{:CBr_2}$ (dibromocyclopropane, Br, Br) $\xrightarrow{LiAlH_4}$ (bromocyclopropane, Br) $\xrightarrow[Et_2O]{Mg}$ (cyclopropyl Mg Br)

L'aldéhyde cyclopropanique a été préparé selon les réactions suivantes :

(alcène, CH$_2$OH) $\xrightarrow[Zn-Cu]{CH_2I_2}$ (cyclopropane, CH$_2$OH) $\xrightarrow{CO_3Ag}$ (cyclopropane, CHO)

Les voies A, B et C impliquent toutes l'addition d'un réactif achiral à des faces diastéréotopiques (induction asymétrique). La voie D implique l'addition d'un réactif chiral à des faces enantiotopiques. La sélection est donc de règle dans tous les cas.

Les configurations relatives des alcools épimères ont été attribuées par référence à ([2]) qui avait pour ce faire appliqué le modèle stéréochimique de Karabatsos à la réaction A. Notre discussion va confirmer ces attributions.

Discussion (*fig.* 2). — *Voie* A. — La stéréosélection avait été interprétée ([2]) par l'attaque privilégiée de la face la moins encombrée, dans le conformère cisoïde. Nous avions montré ([3]) que ce conformère était privilégié; la barrière de rotation impliquée par cette cétone étant infranchissable — 70 kcal/mole selon ([4]) — il est justifié de ne pas tenir compte du principe de Curtin-Hammett et l'interprétation de ([2]) semble convenable.

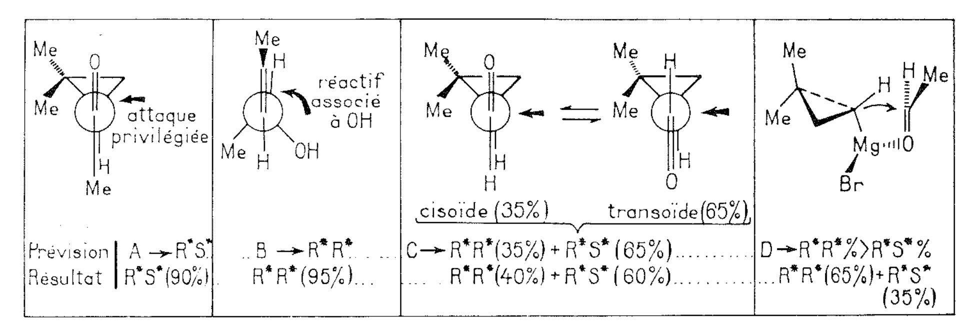


Fig. 2. — Modèles stéréochimiques.

Voie B. — A partir de composés modèles, nous avons établi un modèle stéréochimique décrivant la cyclopropanation selon Simmons et Smith des alcools α-éthyléniques secondaires, en tout point analogue au modèle d'époxydation ([1]). En particulier, nous avons montré que le méthylène-2 cyclohexanol réagissait 2,3 fois plus vite que le cyclohexène-2 ol. D'autre part, Rickborn ([5]) a montré qu'un cyclohexène-2 ol quasi équatorial réagissait plus vite que son épimère quasi-axial. Ces résultats permettent d'établir pour la réaction de Simmons et Smith le même modèle que pour l'époxydation [*cf.* discussion et établissement du modèle d'époxydation dans ([1])]. La cyclopropanation de l'alcool éthylénique méthylé en β-*cis* sur la double liaison doit donc se faire très préférentiellement par l'état de transition de la figure 2, conduisant à l'alcool R* R*. Le résultat expérimental est en accord avec ce modèle.

Voie C. — Nous avons examiné ([6]) en RMN (effet ASIS et variation du couplage aldéhydique avec T) la conformation de l'aldéhyde cyclopropanique. Le conformère transoïde est thermodynamiquement favorisé et sa population à 35°C dans CDCl3 est approximativement 65 %. L'application du modèle de Karabatsos ([7]) permet de prévoir une obtention préférentielle de l'isomère R* S*, lors de la réaction de Me-Mg-I sur cet aldéhyde. Les proportions d'alcools épimères doivent selon ([7]) refléter celles des conformères de l'aldéhyde, ce qui est pratiquement le résultat expérimental obtenu (cf. *figure* 2).

Voie D. — La stéréochimie est plus délicate à interpréter. Il est connu ([8]) que les organomagnésiens cyclopropaniques chiraux réagissent sur CO_2 avec rétention de configuration.

L'état de transition favorisé, décrit sur la figure 2, établi sur la base de cette rétention de configuration et minimisant les effets stériques, prévoit effectivement l'obtention préférentielle de l'alcool R* R*.

L'ensemble cohérent de ces résultats permet d'étayer les attributions de configuration faites par (2). Les voies A et B hautement stéréosélectives et complémentaires permettent pratiquement la synthèse stéréodirigée de l'un ou l'autre épimère.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) P. Chautemps et J.-L. Pierre, *Tetrahedron* (sous presse).

(2) F. Rocquet et A. Sevin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 895.

(3) J.-L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1690.

(4) M. Pelissier, A. Serafini, J. Devanneaux, J. F. Labarre et J. F. Tocanne, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3271.

(5) J. H. H. Chan et B. Rickborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6406.

(6) J.-L. Pierre et P. Chautemps, Résultats non publiés.

(7) G. J. Karabatsos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1367.

(8) DJ Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, 1965.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Grenoble,
B. P. n° 53,
38041 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure d'allyle sur certaines thiocétones; thio-réarrangement de Claisen.* Note (*) de MM. **Luc Morin** et **Daniel Paquer**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action du bromure d'allyle sur certaines thiocétones, on obtient un dérivé S-allylé qui se réarrange facilement (thio-réarrangement de Claisen) sous l'action de la chaleur pour donner de nouvelles thiocétones.

Le thio-réarrangement de Claisen a été étudié par L. Dalgaard et S. O. Lawesson [1] sur des esters β-thiocétoniques acycliques. Ces auteurs obtiennent par réaction du bromure d'allyle sur le thioacétylacétate d'éthyle, un composé S-allylé qui se réarrange facilement pour donner soit un dérivé acyclique, soit un composé cyclisé :

$$CH_3-\underset{SH}{C}=CH-CO_2R \xrightarrow[\text{Base}]{BrCH_2CH=CH_2} CH_3-\underset{SCH_2CH=CH_2}{C}=CH-CO_2R$$

$$\longrightarrow \left[CH_3-\underset{SH}{C}=C\begin{matrix} CO_2R \\ CH_2CH=CH_2 \end{matrix} \right] \xrightarrow{Ac_2O} CH_3-\underset{SCOCH_3}{C}=C\begin{matrix} CO_2R \\ CH_2CH=CH_2 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{\text{quinoléine}} \text{(dihydrothiophène : } RO_2C,\ CH_3,\ S,\ CH_3)$$

Dans cette Note nous étudions l'action du bromure d'allyle sur les trois thiocétones I, II et III et nous montrons que le réarrangement peut également avoir lieu avec des composés thiocarbonylés ne comportant plus de fonction ester en α du groupement thiocarbonyle.

I [2] II [2] III [3]

RÉSULTATS. — Nous avons fait réagir pendant 3 h à 25°C le bromure d'allyle sur la diméthyl-3.3 butanethione-2 I préalablement traitée par l'hydrure de sodium dans le mélange $DMSO/C_6H_6$. Nous obtenons ainsi le dérivé S-allylé IV qui est caractérisé par l'analyse en RMN de la solution brute après réaction. Ce composé IV, passé en CPV à 150°C sur une colonne de silicone SE 30, conduit à la thiocétone V stable dans les conditions opératoires utilisées (Rdt 90 %) [4].

$$I \xrightarrow[DMSO/HNa,\ C_6H_6]{BrCH_2CH=CH_2} (CH_3)_3C-\underset{SCH_2CH=CH_2}{C}=CH_2 \xrightarrow[150°C]{CPV} (CH_3)_3C-\underset{S}{\overset{}{C}}-CH_2CH_2CH=CH_2$$

IV V

Notons que le composé IV ne peut être ni distillé, ni chromatographié, sinon il se réarrange. D'ailleurs une solution benzénique de ce composé IV se réarrange lentement à 25°C et donne la thiocétone V.

Thiocétone V liquide rouge. — Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 510 nm ($n \to \pi^*$). Masse : *m/e* 156 (M^+); *m/e* 139 (pic 100 %). RMN [5] : δ 1,28 (s, 9 H); 2,5 à 3,2 (m, 4 H); 4,8 à 5,3 (m, 2 H); 5,5 à 6,2 (m, 1 H).

Avec la diméthyl-2.4 pentanethione-3 II ou le thiocamphre III comme composés de départ, nous observons des réactions identiques à celles décrites pour la thiocétone I.

II —Ibid→ VI ($SCH_2CH=CH_2$) —CPV, 170°C→ VII ($CH_2CH=CH_2$) Rdt = 80%

III —Ibid→ VIII ($SCH_2CH=CH_2$) —CPV, 190°C→ IX ($CH_2CH=CH_2$) Rdt = 85%

Thiocétone VII liquide rouge. — Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 515 nm ($n \to \pi^*$). Masse *m/e* 170 (M^+); *m/e* 127 (pic 100 %). RMN : δ 1,10 (d, 6 H); 1,25 (s, 6 H); 2,47 (d, 2 H); 3,85 (m, 1 H); 4,85 à 5,25 (m, 2 H); 5,4 à 6 (m, 1 H).

Thiocétone IX liquide orangé. — Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 510 nm ($n \to \pi^*$). Masse : *m/e* 208 (M^+); *m/e* 163 (pic 100 %). RMN : δ = 0,83 (s, 3 H); 1,07 (s, 3 H); 1,08 (s, 3 H); 1,4 à 3 (m ,8 H); 4,9 à 5,3 (m, 2 H); 5,5 à 6 (m, 1 H).

La thiocétone V, résultant d'un premier réarrangement, peut-être à nouveau traitée par le bromure d'allyle, dans les mêmes conditions opératoires, le mélange réactionnel obtenu est passé directement en CPV à 165°C sans que l'on cherche à caractériser le dérivé S-allylé formé. Nous obtenons alors un deuxième réarrangement qui fournit la thiocétone X (Rdt 70 %, il reste environ 20 % de la thiocétone V inchangée) :

V —1) $BrCH_2CH=CH_2$ 2) CPV, 170°C→ X: $(CH_3)_3C-C(=S)-CH(CH_2CH=CH_2)_2$

Thiocétone X liquide rouge. — Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 516 nm ($n \to \pi^*$). Masse : *m/e* 196 (M^+); *m/e* 57 (pic 100 %). RMN : δ 1,25 (s, 9 H); 2,41 (m, 4 H); 3,71 (m, 1 H); 4,8 à 5,2 (m, 2 H); 5,4 à 6,1 (m, 1 H).

Les thiocétones VII et X traitées par le bromure d'allyle donnent les dérivés S-allylés XI et XII stables dans les conditions opératoires employées (CPV à 200°C ou chauffage de 3 h au bain marie). Dans les deux cas il reste environ 20 % de thiocétone de départ inchangée :

VII —1) $BrCH_2CH=CH_2$ 2) CPV, 200°C→ XI: $(CH_3)_2C=C(SCH_2CH=CH_2)-C(CH_3)_2-CH_2CH=CH_2$ Rdt = 70%

X —Ibid→ XII: $(CH_3)_3C-C(SCH_2CH=CH_2)=C(CH_2CH=CH_2)_2$ Rdt = 75%

Composé XI liquide incolore. — RMN : δ 1,23 (s, 6 H); 1,91 (s, 3 H); 2,11 (s, 3 H); 2,37 (d, 2 H); 3,17 (d, 2 H); 4,8 à 5,3 (m, 4 H); 5,4 à 6,2 (m, 2 H).

Composé XII liquide incolore. — RMN : δ 1,31 (s, 9 H); 3,25 (m, 6 H); 4,8 à 5,3 (m, 6 H); 5,4 à 6,2 (m, 3 H).

Remarques. — A. Au cours de la réaction du bromure d'allyle sur la thiocétone I, si le temps de contact entre les réactifs, avant l'hydrolyse, est porté de 3 à 17 h, on obtient, en plus des deux thiocétones V et X, un composé thiophénique XIII :

I $\xrightarrow[\text{2) CPV}]{\text{1) Br CH}_2\text{CH=CH}_2}$ V (54 %) + X (8 %) + XIII (16 %)

Composé XIII liquide incolore. — Masse : *m/e* 196 (M^+); *m/e* 181 (pic 100 %). RMN : δ 1,31 (s, 18 H); 6,57 (s, 2 H).

(B) Nous avons également étudié l'action du bromure de propargyle sur la thiocétone I dans les mêmes conditions opératoires que pour le bromure d'allyle; dans ce cas nous obtenons un seul produit : le dérivé thiophénique XIV.

I $\xrightarrow[\text{DMSO, HNa, C}_6\text{H}_6]{\text{Br CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}}$ XIV Rdt = 50 %

Composé XIV liquide incolore. — Masse : *m/e* 154 (M^+); *m/e* 139 (pic 100 %). RMN : δ = 1,31 (s, 9 H); 2,36 (d, 3 H); 6,47 (m, 2 H).

C. Le thio-réarrangement de Claisen peut donc avoir lieu avec des thiocétones et cette réaction très simple constitue une voie d'accès à de nouvelles thiocétones.

Les thiocétones isolées V, VII, IX et X sont remarquablement stables. Leur stabilité semble même supérieure à celles des thiocétones de départ I, II et III que nous avions justement choisies pour cette qualité.

Nous avons mis en évidence sur les spectres de RMN les signaux correspondant aux ènethiols XV et XVI isomères des thiocétones V et X :

XV : $(CH_3)_3C-C(SH)=CH-CH_2-CH=CH_2$

pourcentage relatif : 10 %.
RMN : δ 1,18 (s, 9 H); 2,57 (s, H du SH); les autres protons sont masqués par ceux de la thiocétone.

XVI : $(CH_3)_3C-C(SH)=C(CH_2CH=CH_2)_2$

pourcentage relatif : 15 %.

RMN : δ 1,17 (s, 9 H); 3,23 (d, 4 H); les autres protons sont masqués par ceux de la thiocétone.

Les dérivés S-allylés que nous décrivons n'ont pu être purifiés complètement car tout chauffage entraîne le réarrangement de ces composés. Cependant les spectres de RMN des solutions brutes, réalisés après réaction, révèlent la présence simultanée des dérivés S-allylés et d'une faible proportion des produits réarrangés (5 à 10 %).

Composé IV. — RMN : δ 1,17 (s, 9 H); 3,30 (d, 2 H); 4,8 à 6 (m, 5 H).

Composé VI. — RMN : δ 1,00 (d, 6 H); 1,80 (s, 3 H); 2,03 (s, 3 H); 3,13 (d, 2 H du SCH_2, ce signal masque le proton du CH); 4,8 à 5,2 (m, 2 H); 5,5 à 6 (m, 1 H).

Composé VIII. — RMN : δ 0,76 (s, 3 H); 0,81 (s, 3 H); 0,97 (s, 3 H); 1,1 à 2,4 (m, 5 H); 3,25 (d, 2 H); 4,9 à 6,2 (m, 4 H).

Nous poursuivons actuellement ce travail dans plusieurs voies :

– utilisation des bromures de propargyle et de crotyle et d'autres dérivés thiocarbonylés de départ,

– étude des propriétés physicochimiques des thiocétones obtenues.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — Les réactions sont effectuées sous courant d'azote à 25°C. Dans le réacteur on place 50 cm^3 de benzène anhydre, 30 cm^3 de DMSO et 0,1 mole de HNa. On verse alors lentement 0,05 mole de thiocétone dissoute dans le benzène. L'ensemble est agité durant 30 mn puis on verse 0,08 mole de bromure d'allyle anhydre. L'agitation est maintenue pendant 2 h et le mélange est versé sur de la glace et extrait à l'éther.

Les rendements indiqués sont calculés à partir des réarrangements effectués par chauffage de la solution brute obtenue après alkylation au bain marie bouillant pendant 3 h. Le passage en CPV conduit en effet à une perte en masse d'environ 30 à 40 %.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) L. DALGAARD et S. O. LAWESSON, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 2051.
(2) D. PAQUER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3887.
(3) D. C. SEN, *J. Indian. Chem. Soc.*, 12, 1935, p. 647.
(4) *Voir* les détails expérimentaux.
(5) Les spectres de RMN sont tous enregistrés avec le tétrachlorure de carbone comme solvant.

E.R.A. 391,
Laboratoire des composés thio-organiques,
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de diènes conjugués par réaction de Wittig sur les acyl-2 dihydro-5.6 4 H pyrannes. Application à la synthèse diénique.* Note (*) de MM. **Alain Lebouc**, **Olivier Riobé** et **Jacques Delaunay**, présentée par M. Henri Normant.

Les alkyl (ou aryl, ou aryl alkyl)-1 [dihydro-5.6 4 H pyrannyl-2]-1 éthylène, sont obtenus par réaction de Wittig sur les acyl-2 dihydro-5.6 4 H pyrannes correspondants; ces diènes-1.3, opposés à l'anhydride maléique, à l'acétylène dicarboxylate de méthyle et au benzyne, donnent les produits de condensation diénique dont certains ont pu être transformés en chromannes fonctionnalisés par aromatisation.

Dans une Note précédente [1] l'un de nous avait décrit la préparation générale des acyl-2, dihydro-5.6 4 H pyrannes **1** à partir du dihydropyranne, et dont nous rappelons ici la séquence réactionnelle.

Cl₂ → Cl, Cl ; Cu CN → Cl, CN ; N Et₃ → CN ; RMg Br → H, 3, R, C, O

1

La synthèse avait été faite pour R = CH_3 (**1** *a*), R = C_2H_5 (**1** *b*), R = C_6H_5 (**1** *c*); nous avons pu, depuis, préparer d'autres cétones avec les groupements R = C_4H_9 (**1** *d*), R = $CH_2-C_6H_5$ (**1** *e*), R = $(CH_2)_2-C_6H_5$ (**1** *f*); les caractéristiques sont les suivantes :

Pentanoyl-2 [dihydro-5.6 4 H pyranne] (**1** *d*), $C_{10}H_{16}O_2$. — $É_{26}$ 130°; n_D^{20} 1,477 0; infrarouge : ν_{CO} 1 660 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 625 cm^{-1}; RMN : δ_{H_3} 5,95.10^{-6}.

Phényl acétyl-2 [dihydro-5.6 4 H pyranne] (**1** *e*), $C_{13}H_{14}O_2$. — $E_{0,7}$ 160°; n_D^{20} 1,555 8; infrarouge : ν_{CO} 1 665 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 630 cm^{-1}; RMN : δ_{H_3} 5,95.10^{-6}.

Phényl-3' propanoyl-2 [dihydro-5.6 4 H pyranne] (**1** *f*), $C_{14}H_{16}O_2$. — $É_2$ 158°; n_D^{20} 1,549 0; infrarouge : ν_{CO} 1 670 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 630 cm^{-1}. RMN : δ_{H_3} 5,95.10^{-6}.

Afin de remplacer le groupement $>C=O$ par un groupement $>C=CH_2$ pour préparer les diènes conjugués 1.3, nous avons utilisé, sur les cétones **1** la réaction de Wittig [(2), (3)] en apportant les modifications jugées nécessaires par la présence du noyau dihydropyrannique.

R, C, O → $[(C_6H_5)_3P^+CH_2Br^-]$, n BuLi, (C_6H_6) → R, C, C, Hα, H β

1 **2**

La réaction est effectuée dans le benzène en présence de bromure de méthyl triphényl phosphonium et d'une solution de butyl-lithium à 15 % dans l'hexane. Après l'addition de la cétone, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 2 h; après destruction, extraction à l'éther et évaporation, les diènes attendus sont récupérés, soit par CPV préparative, soit par passage sur colonne d'alumine (éluant : benzène).

Ces *alkyl* (ou *aryl*, ou *arylalkyl*)-1 [*dihydro*-5.6 4 H *pyrannyl*-2]-1 *éthylène* **2** se présentent sous forme de liquides incolores assez mobiles; les caractéristiques de ces produits ont été regroupées dans le tableau I.

TABLEAU I

	R	Formule	n_D^{20}	Rdt (%)	RMN H_3 (10^{-6})	RMN H_6 (10^{-6})	RMN H_α (10^{-6})	RMN H_β (10^{-6})	$J_{H_\alpha H_\beta}$ (Hz)
2 *b*...........	C_2H_5	$C_9H_{14}O$	1,495 8	30	4,98	4,05	5,48	4,90	2,5
2 *d*...........	C_4H_9	$C_{11}H_{18}O$	1,521 5	25	4,95	4,05	5,35	4,88	2
2 *c*...........	C_6H_5	$C_{13}H_{14}O$	1,565 2	60	4,75	4,10	5,60	5,10	2
2 *e*...........	$CH_2—C_6H_5$	$C_{14}H_{16}O$	1,525 6	25	4,98	4,05	5,55	4,82	3
2 *f*...........	$(CH_2)_2—C_6H_5$	$C_{15}H_{18}O$	1,545 8	40	5,02	4,05	5,42	4,90	2

Nous avons pu identifier sur les spectres RMN, les protons H_α et H_β; nous appelons H_α le proton qui se situe dans la zone d'influence de l'hétéroatome; nous pouvons supposer que ces diènes sont sous la forme *s-trans*, en raison des valeurs trouvées en RMN.

Les diènes **2** ont ensuite été opposés aux trois réactifs diénophiles suivants : (*a*) l'anhydride maléique; (*b*) l'acétylène dicarboxylate de méthyle; (*c*) le benzyne.

(*a*) *Avec l'anhydride maléique :*

2 + anhydride maléique ⟶ **3**

La condensation diénique est réalisée dans l'éther anhydre selon la technique habituelle ([4]). Les *anhydrides des dicarboxy*-5.6 *tétrahydro*-4 *a*, 5, 6, 7 *alkyl* (ou *aryl*, ou *arylalkyl*)-8 *chromannes* **3** ont des spectres de RMN en bon accord avec les formules proposées. Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau II :

TABLEAU II

	R	Formule	F (°C)	Rdt (%)
3 *b*...............	C_2H_5	$C_{13}H_{16}O_4$	205	80
3 *d*...............	C_4H_9	$C_{15}H_{20}O_4$	130	60
3 *c*...............	C_6H_5	$C_{17}H_{16}O_4$	148	80
3 *f*...............	$(CH_2)_2-C_6H_5$	$C_{19}H_{20}O_4$	100	90

(*b*) *Avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle* (ACDM) :

Le diène **2** est mis en contact avec l'ACDM dans le benzène, à reflux pendant 4 h; le produit d'addition cristallise au refroidissement après évaporation du solvant; nous n'avons jusqu'ici, essayé la réaction que sur les diènes **2** pour lesquels R = C_6H_5 et R = $(CH_2)_2-C_6H_5$. Les *aryl* (ou *arylalkyl*)-8 *dicarbométhoxy*-5.6 *dihydro*-4 *a*, 7 *chromannes* obtenus **4** *c* et **4** *f* présentent les caractéristiques suivantes :

4 *c* : $C_{19}H_{20}O_5$; F 110°; Rdt 68 %; δ_{H_7} 3,45 . 10^{-6} (J_{gem} = 4 Hz);

4 *f* : $C_{21}H_{24}O_5$; F 90°; Rdt 40 %; δ_{H_7} 3,05 . 10^{-6} (J_{gem} = 3 Hz).

Dans le cas de ces produits d'addition adduits **4**, il était intéressant de tenter une aromatisation; l'essai a été effectué avec le diène **4** *c*.

Le produit d'addition **4** *c* est porté à reflux pendant 50 h dans le xylène en présence de charbon palladié à 10 % en quantité catalytique; nous avons donc obtenu le *dicarbométhoxy*-5.6 *phényl*-8 *chromanne*, $C_{19}H_{18}O_5$; F 105° (éther isopropylique). Infrarouge : ν_{CO} 1 780 et 1 705 cm^{-1} (disparition de la bande à 1 645 cm^{-1}); Rdt 66 %; RMN($CDCl_3$): δ_{H_4} 2,85 . 10^{-6} (m), δ_{H_3} 2,05 . 10^{-6} (m), δ_{H_2} 4,25 . 10^{-6} (*t*), δ_{H_7} 7,25 . 10^{-6} (s), $\delta_{C_6H_5}$ 7,45 . 10^{-6}.

(*c*) *Avec le benzyne*. — Nous étudions actuellement l'action du benzyne, préparé dans le milieu réactionnel à partir d'acide anthranilique et de nitrite d'isoamyle [(5), (6)], dans le THF, sur le diène-1.3 **2** *c*; les premiers résultats sont en accord avec une réaction de condensation du type Diels et Alder, qui pour le cas R = C_6H_5 nous donne un mélange de produit d'addition et de dérivé d'aromatisation.

Les essais effectués, spécialement en ce qui concerne la réaction diénique, seront étendus à toutes les cétones **2** décrites, et nous avons commencé la même synthèse avec les acyl-2 chloro-3 dihydro-5.6 4 H pyrannes préparés selon la méthode déjà décrite (7).

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur « Perkin-Elmer » 257 (M[lle] M.H. Hidrio); les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil « Itachi » R 24 à 60 MHz (référence interne TMS) (J. Delaunay).

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) O. RIOBE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1045.
(2) G. WITTIG et U. SCHOLLKOPF, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1318.
(3) M. J. TRONCHET, C. COTTET et F. BARBALAT REY, *Helv. Chem. Acta*, 58, 1975, p. 1501.
(4) M. S. NEWMAN et H. A. LYOD, *J. Org. chem.*, 17, 1952, p. 577.
(5) G. STUBENRAUCH, *Dissertation*, Heidelberg, 1973.
(6) A. MALCHOW et W. TOCHTERMANN, *Communication personnelle*, 1974.
(7) O. RIOBE et J. P. MARTIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1453.

Équipe de Recherche,
C.N.R.S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse
et Électrochimie organiques,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et structure de cyano-2 (dithiole-1, ylidène-3)-4 butène-2 nitriles*. Note (*) de MM. **Jean-Marie Catel** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse de cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène-2 nitriles est décrite, et le mécanisme de leur formation à partir d'ions méthyl-3 dithiole-1.2 ylium est précisé. La planéité du système cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène nitrile, mise en évidence par ultraviolet et infrarouge, conduit à quatre configurations ou conformations possibles, parmi lesquelles la RMN et les moments dipolaires montrent que les conformations *s-trans* sont très prépondérantes.

La condensation de sels de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium sur des composés à méthylènes activés en α par un ou deux groupements carbonyles ou nitriles, est bien connue [(1), (2)]. Ainsi des (dithiole-1.2 ylidène-3) malononitriles **1** ont été isolés (1). Par contre très peu de résultats (3) ont déjà été obtenus lorsque le méthylène se situe en γ des groupements activants, aussi il nous a paru intéressant de préparer des cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène-2 nitriles **2** et d'étudier la stéréochimie de ces composés. Les composés **2** sont obtenus par condensation d'iodures de méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium sur de cyano-2 butène-2 nitrile (méthode A) ou par condensation d'iodures de méthyl-3 dithiole-1.2 ylium sur le cyano-2 éthoxy-3 propène nitrile (méthode B).

TABLEAU

Cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène-2 nitriles **2**

	R_1	R_2	Rendement (%) A	Rendement (%) B	F(°)
2 *a*.	C_6H_5	H	20 (3)	72	238
2 *b*.	C_6H_5	CH_3	20	–	179
2 *c*.	*p*-$CH_3OC_6H_4$	H	25 (3)	75	226
2 *d*.	*p*-F-C_6H_4	H	20	–	266
2 *e*.	*p*-Cl-C_6H_4	H	15	–	290
2 *f*.	CH_3	H	–	30	202
2 *g*.	CH_3	CH_3	–	30	224
2 *h*.	*t*-butyl	H	12 (3)		195

Nous remarquerons que dans le cas où les méthodes A et B ont été utilisées, la méthode B permet d'obtenir les composés **2** avec un rendement très supérieur.

La réaction (A) s'effectue dans l'acide acétique en présence de pyridine, le mécanisme de ce type de condensation a déjà été décrit ([4]). Le mécanisme de la réaction (B), réalisée dans un mélange d'éthanol et de benzène, est vraisemblablement celui indiqué dans le schéma réactionnel; l'ion dithiolylium étant solvaté par l'éthanol. En effet les hydrogènes d'un méthyle en 3 sur un ion dithiole-1.2 ylium sont particulièrement mobiles ([5]). D'autre part des mesures par ultraviolet montrent que le rendement de la réaction par rapport à l'ion dithiolylium mis en œuvre, après 30 mn de chauffage, dépend en particulier de la concentration en cyano-2 éthoxy-3 propène nitrile, donc que l'étape lente de la réaction est probablement au moins bi-moléculaire.

Dans les composés **2**, le fragment cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène nitrile présente du fait de la conjugaison une conformation privilégiée plane. En effet la comparaison des spectres ultraviolets du (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) malononitrile, **1** *a*, et de **2** *a* montre un déplacement bathochrome de la bande attribuable à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [411 nm pour **1** *a* et 530 nm pour **2** dans CH_3OH]. De même les intensités intégrées des vibrateurs nitriles, exprimées en $cm^{-2}.mole^{-1}.l$, s'accroissent lorsqu'on compare le (phényl-5 méthyl-4 dithiole-1.2 ylidène-3) malononitrile, **1** *b* [$A'_{\nu CN} = 20.10^3$] au composé **2** *b* [$A'_{\nu CN} = 26.10^3$]. Ces deux résultats mettent bien en évidence l'accroissement de conjugaison des composés **1** aux composés **2**.

Cette quasi planéité du système cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3) butène nitrile, avec délocalisation des électrons π, entraîne un caractère notable de double liaison pour la liaison C_3-C_4 de la chaîne butène nitrile. Il en résulte donc que les composés **2** peuvent présenter quatre configurations ou conformations possibles A, B, C et D. De plus, les composés **2**, comme les dithiolylidènes malononitriles **1**, où l'existence d'isomères ne peut être envisagée, présentent en infrarouge deux bandes ν_{CN}, dont les largeurs des bandes à mi-hauteur sont très voisines. En conséquence, les nitriles **2** ne peuvent être un mélange d'isomères où l'environnement des nitriles est très différent, ce qui élimine la présence d'un mélange de type A ou B d'une part et C ou D d'autre part.

(A) (B)

(C) (D)

Les spectres de RMN des composés **2** montrent que les signaux des protons H_a et H_b sont dédoublés et que la constante de couplage de ces protons est constante et égale

à 13 Hz. Ainsi pour **2** *h* nous observons les valeurs $\delta_{H_{(a)}}$: 7,99 et $8{,}48.10^{-6}$; $\delta_{H_{(b)}}$: 6,72 et $6{,}61.10^{-6}$; J = 13 Hz. Des études antérieures (6) ont établi que pour des butadiènes diversement substitués, la constante de couplage des protons 3 et 4 permet de préciser la conformation diénique, J_{3-4} est maximale pour un conformère *s-trans*. De plus R. Carrie et coll. (7) ont montré que pour des cinnamylidène malononitriles de conformation *s-trans*, J_{3-4} est égal à 11,1 Hz. En conséquence, les composés **2** doivent être constitués par un mélange d'isomères A et B. Les structures planes C et D, stériquement désavantagées n'existent pas en quantité appréciable par RMN et infrarouge.

L'étude par les moments dipolaires confirme également l'attribution de structure A, B aux composés **2**. Ainsi la comparaison des moments dipolaires du (phényl-5 méthyl-4 dithiole-1.2 ylidène-3) malononitrile, **1** *b* [μ = 7,5 D] et de **2** *b* [μ = 9,16 D] montre un accroissement notable. Cet accroissement est en faveur du parallélisme des moments des groupements dicyanométhylène des composés **1** et **2**, en accord avec des déterminations précédentes [(8), (9)] sur des dinitriles α-éthyléniques et α, β-diéthyléniques. De plus le moment calculé, à partir des moments de liaison σ et du moment π obtenu par la méthode de Huckel (10), pour une structure A est de 9,4 D, il est donc très proche de celui de **2** *b*, par contre les moments calculés pour les structures C (6,1 D) et D (7,1 D) sont très inférieurs à celui de **2** *b*.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

(1) Mise au point, N. Lozac'h dans *Advances in Heterocyclic Chemistry*, edited by A. R. Katritzky and A. J. Boulton, 13, 1971, p. 161, Academic Press.

(2) D. Festal, J. Tison, Nguyen Kim Son, R. Pinel et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3339

(3) P. Tozzolino, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Caen, 1970.

(4) O. Coulibaly et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3208 et références citées.

(5) H. Prinzbach et E. Futterer dans *Advances in Heterocyclic Chemistry*, edited by A. R. Katritzky et A. J. Boulton, 7, 1966, p. 82, Academic Press.

(6) G. J. Martin, G. Lavielle, J. P. Dorie, G. Sturtz et M. L. Martin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1004.

(7) J. Martelli, M. Bargain et R. Carrie, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 523.

(8) P. Rivet-Le-Guellec et M. Sanquer, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 743.

(9) H. Weiler-Feichenfeld, I. Agranat et E. D.Bergmann *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 2084.

(10) R. Pinel, Communication privée.

Laboratoire des Composés thio-organiques,
équipe associée au C.N.R.S. n° 391,
Université de Caen,
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de sels par action de la benzamidine sur les bromo-2 alcanoates de méthyle.* Note (*) de MM. **Daniel Maudet** et **Salomon Piekarski**, transmise par M. Georges Champetier.

La benzamidine base réagit, en présence d'eau, sur les bromo-2 alcanoates de méthyle en formant des sels d'acides α bromés auxquels on attribue la structure du chlorhydrate; en milieu anhydre, on observe une élimination de HBr. La liaison C – Br ne donne pas de réaction de substitution. La benzamidine se comporte, dans cette réaction, comme une base non nucléophile.

Nous avons étudié l'action de la benzamidine base sur les bromo-2 esters, en solution dans le dioxanne, le chloroforme et l'éthanol, anhydres ou contenant de l'eau. Dans chacun de ces trois solvants anhydres, l'étude des produits formés à 30°C dans diverses conditions, montre une absence de réactivité en substitution ou bien une élimination de HBr. Nous avons ainsi été conduits à étudier la réaction dans le dioxanne ou l'éthanol contenant environ 5 % d'eau, dans le chloroforme saturé d'eau.

Dans le dioxanne, employé pour diminuer la basicité de la benzamidine, on obtient une réaction après 1 h de contact vers 50°C.

Dans le chloroforme, l'addition de bromo-2 alcanoate provoque une précipitation rapide.

Dans l'éthanol, le meilleur rendement est obtenu par addition de bromo-2 ester à une solution de benzamidine obtenue par action de KOH sur le chlorhydrate.

Dans ces trois solvants, il se forme une même molécule bromée dont la saponification consomme deux moles de KOH par mole d'ester; le dosage donne une masse molaire proche de la somme ester α bromé + benzamidine.

Une saponification douce conduit à une réaction partielle dans laquelle seule la liaison C – Br a été attaquée. Dans les mêmes conditions, l'ester bromé initial conduit à une hydrolyse de la fonction ester sans affecter la liaison C – Br (la présence d'une fonction ester est donc peu probable). En présence de $AgNO_3$ alcoolique, on observe, à froid, une lente précipitation de AgBr (le bromo-2 ester ne donne aucune réaction dans les mêmes conditions).

Le spectre infrarouge confirme l'absence du C=O ester. On retrouve des bandes caractéristiques du cycle benzénique monobstitué à 690, 786, 1 090 et 1 160 cm^{-1}. Les bandes I des amidines (1) à 1 640 et 1 602 cm^{-1} sont décalées de -25 cm^{-1} ce qui indique une perturbation de cette fonction. Deux bandes à 1 610 et 1 550 cm^{-1} nous orientent vers un ion carboxylate (2).

Cette hypothèse est vérifiée par voie chimique : l'action de HBr conduit au bromhydrate de benzamidine et à l'acide bromé qui est identifié par dosage potentiométrique de Br^- et par chromatographie gazeuse de son ester méthylique. D'autre part, nous avons comparé les produits obtenus par les réactions de la benzamidine sur le bromo-2 propanoate de méthyle d'une part, sur le sel de potassium de l'acide bromo-2 propanoïque d'autre part. L'examen des spectres infrarouges des corps formés montre qu'ils sont identiques. Nous parvenons à la même conclusion en comparant les produits formés par la réaction de la benzamidine base sur l'hexanoate de méthyle et sur l'hexanoate de potassium.

La RMN dans le DMSO deutérié confirme globalement les résultats précédents; on observe les 5 H du cycle entre 7 et $7{,}6.10^{-6}$, ainsi que les protons des groupes CH_3. En ce qui concerne les H des fonctions acide et amidine, le spectre de RMN n'en révèle que 3

au lieu des 4 attendus : on observe 2 pics d'égale importance à 8,6 et $9,0.10^{-6}$ attribués aux NH, chacun d'eux correspondant à 1,5 H. L'absence du 4e proton pourrait être attribuée à un effet de solvant : réparti sur une grande étendue de l'échelle, ce 4e H ne se distinguerait pas du bruit de fond. L'insolubilité du produit n'a pas permis son étude dans $CDCl_3$. A 90°C, les N – H deviennent identiques (un pic correspondant à 3 H). En présence de D_2O, l'échange H – D provoque la disparition de ces pics.

Le spectre de RMN des carboxylates de benzamidinium dans le DMSO présente des analogies avec celui du chlorhydrate pour lequel on a observé, dans le même solvant, deux doublets N – H à 8,6 et $9,0.10^{-6}$. L'intégration conduit à deux fois deux protons et la structure paraît sans ambiguïté. Nous proposons une structure analogue pour les carboxylates; la réaction peut s'écrire :

$$R-CH(Br)-C(=O)OCH_3 + C_6H_5-C(=NH)NH_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5-C(NH_2)_2^{+}\ {}^{-}O_2C-CH(Br)-R + CH_3OH$$

CONCLUSIONS. — La benzamidine réagit sur les esters α bromés et conduit, en milieu anhydre, à une élimination de HBr. En présence d'eau, on observe une hydrolyse de la fonction ester, avec formation d'un sel. L'hydrolyse catalytique de la fonction ester par la benzamidine a d'ailleurs été déjà observée ([3]).

Dans un solvant basique comme le dioxanne, on n'observe pas de réaction à froid. A chaud, deux réactions peuvent se produire :

– formation d'un sel,

– décomposition de la benzamidine, le NH_3 libéré réagissant sur le bromo-2 ester.

Dans le chloroforme ou l'éthanol, l'action de la benzamidine base sur un ester en présence d'eau, conduit à la formation d'un sel de benzamidinium dont la structure est analogue à celle du chlorhydrate.

Sur les bromo-2 alcanoates de benzamidinium, il n'a pas été possible de réaliser une substitution de C – Br. La réaction d'un excès de benzamidine est sans effet à froid; une élévation de température provoque l'élimination de HBr.

La benzamidine se comporte, dans cette réaction, comme une base forte non nucléophile.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La benzamidine est préparée sous forme de chlorhydrate par la méthode de Pinner ([4]). La base a été libérée dans l'éthanol et le dioxanne par addition de la quantité théorique d'éthanolate de Na ou de NaOH et filtration du NaCl. L'utilisation de $CHCl_3$ permet d'extraire la base libre de sa solution aqueuse.

Réaction sur les esters. — L'emploi de divers solvants conduit à des résultats variables :

– l'éthylate de Na dans l'éthanol absolu conduit à une réaction d'élimination exclusivement. Le même résultat est observé dans le dioxanne et $CHCl_3$ anhydres.

– En présence d'eau, le dioxanne, l'éthanol et le chloroforme permettent, à froid, la formation du même sel avec des rendements divers. Nous décrivons la méthode qui nous a donné les meilleurs résultats :

Le chlorhydrate de benzamidine est dissous dans le minimum d'eau; on ajoute la quantité théorique de soude N pour neutraliser HCl puis le bromo-2 alcanoate de méthyle dissous dans suffisamment d'alcool pour obtenir une phase homogène. La précipitation est

immédiate. Les cristaux, en forme d'aiguilles, sont lavés à l'alcool froid et recristallisés dans un mélange alcool-acétone. La réaction se ramenant à une hydrolyse de la fonction ester par une base forte, l'emploi du mélange eau-alcool est justifié ainsi que les réactions d'élimination.

Analyse : $C_{10}H_{13}O_2N_2Br$: calculé %, C 43,96; H 4,76; N 10,26; Br 29,30; trouvé, % C 44,25; H 4,76; N 10,54; Br 29,2.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

$$R-CH(Br)-COO^{-} \quad (H_2N)_2C^{+}-C_6H_5$$

R...............	CH_3	C_3H_7	C_5H_{11}	C_6H_{17}	$C_{10}H_{21}$	$C_{12}H_{25}$
Rdt (%)..........	80	70	65	66	57	30
F (°C)...........	160	144	149	150	151	148

Réaction sur les sels. — Le sel de K de l'acide bromo-2 propanoïque est préparé par action de la quantité théorique de potasse aqueuse sur une solution alcoolique de l'acide. L'addition de la benzamidine en solution provoque une précipitation abondante. La même méthode est employée avec l'acide hexanoïque.

Réaction d'un excès de benzamidine. — Au bromo-2 propanoate de benzamidinium, en solution dans l'éthanol, on a additionné 2,1 moles de benzamidine base. La solution a été maintenue pendant 24 h à 45°C. Le produit formé est soumis à l'action de HBr en excès. La fraction acide organique est extraite à l'éther. On obtient un mélange d'acide α bromé et d'acide α, β éthylénique en proportions égales, identifiés par chromatographie gazeuse des esters méthyliques (comparaison avec des échantillons authentiques). La fraction aqueuse ne contient que du bromhydrate de benzamidinium.

Les spectres infrarouges ont été réalisés ur un instrument « Perkin Elmer » 225, les spectres de RMN sur un appareil « Jeol » MH 100 en présence de TMS.

M. le Professeur Basselier et Mlle Convert de l'Université Pierre-et-Marie-Curie de Paris nous ont fourni les spectres de RMN.

(*) Séance du 5 janvier 1976.

(1) D. Prevosek, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 769.
(2) L. J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2e ed., 1958, p. 174.
(3) E. Haruki, T. Fujii et E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 852.
(4) Pinner, *Die Iminoaether und ihre derivate*, Oppenheim, 1892.

Laboratoire de Chimie organique B,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Optimisation d'équations cinétiques à deux paramètres.*

Note (*) de MM. **Michel Jorda** et **Tivadar Kikindaï**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un calcul d'optimisation portant sur deux paramètres et adapté à deux formes d'équations cinétiques rencontrées fréquemment en chimie est présenté. Il permet de déterminer avec une très bonne précision l'ordre et le paramètre de vitesse d'une réaction dont on a mesuré le degré d'avancement en une dizaine de points couvrant un intervalle suffisamment large. Pour sa mise en œuvre, la méthode décrite présente l'avantage de ne requérir que de petits calculateurs.

Parmi les lois cinétiques de la chimie, on rencontre fréquemment des expressions mathématiques de la forme

(1) $$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n$$

ou

(2) $$\frac{dx}{dt} = -k x^n.$$

L'équation (2) se déduisant de l'équation (1) par la transformation $1-x \multimap x$, seule la première forme sera étudiée. Les traitements proposés seront transposables sans difficulté aux équations de la deuxième forme.

L'équation différentielle (1) conduit, par intégration, à l'équation cinétique

(3) $$x = x_n(t),$$

où

(3 *a*) $$x_n(t) = 1-[1-(1-n)k(t-t_0)]^{1/(1-n)},$$

(3 *b*) $$x_1(t) = 1-e^{-k(t-t_0)},$$

si x est le degré d'avancement de la réaction à l'instant t ($x = 0$ pour $t = t_0$; $x \leqq 1$).

La figure 1 donne les variations de x en fonction du temps pour différentes valeurs de n.

Le paramètre « k » représente la « vitesse initiale » du phénomène

$$k = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=0}.$$

Pour la même vitesse initiale, lorsqu'une fraction donnée a réagi ($x = x_1$), la vitesse résiduelle est d'autant plus petite que l'exposant n est plus élevé [la vitesse résiduelle serait représentée sur la figure 1 par la pente de la tangente à la courbe $x_n(t)$ au point d'ordonnée $x = x_1$] :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_1} = k(1-x_1)^n \qquad \text{avec} \quad (1-x)\in]0,1[,$$

— pour n supérieur ou égal à 1, la courbe $x = x_n(t)$ a pour asymptote la droite d'équation $x = 1$;

— pour n inférieur à 1, la fraction x atteint la valeur 1 au bout d'un temps fini t_f que l'on peut déduire de l'équation 3 a :

$$t_f = \frac{1}{(1-n)k} + t_0.$$

Dans ce deuxième cas, l'équation mathématique n'a de sens physique que pour les temps t compris entre t_0 et t_f.

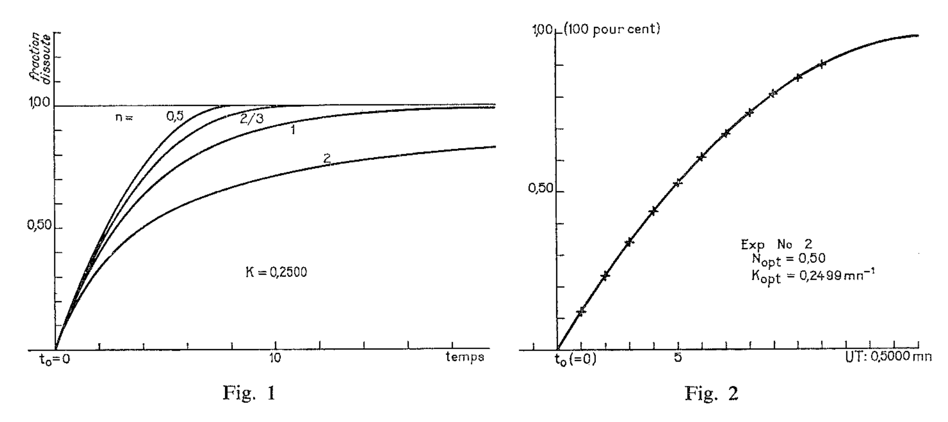


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Évolution de $x_n(t)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de n. La vitesse initiale est la même (même valeur de k).

Fig. 2. — Résultat du traitement d'une courbe cinétique expérimentale par notre méthode. Traçage de la courbe optimale : fraction dissoute en fonction du temps. L'unité de temps — UT sur le graphique — représente 0,5 mn.

Le souci du chercheur peut se situer à deux niveaux, lorsqu'il s'agit pour lui d'adapter une équation de la forme 1 à ses résultats expérimentaux :

— si la théorie permet d'assigner une valeur déterminée à l'exposant n, le problème se ramène à une optimisation à un seul paramètre : recherche de la « meilleure » valeur du paramètre de vitesse k rendant compte des mesures. Cette optimisation peut être menée à bien sans difficulté, soit graphiquement, soit à l'aide d'un calculateur, en portant $1-(1-x)^{1-n}$ en fonction du temps [ou Log $(1-x)$, si $n = 1$] et en déterminant la pente de la meilleure droite passant par ces points. C'est ce qui se fait classiquement, par exemple, pour la dissolution de particules solides : on porte une quantité proportionnelle à $m_0^{1/3} - m^{1/3}$ (m = masse du solide) en fonction du temps t [en supposant vérifiée la « loi de la racine cubique » ([1]), c'est-à-dire l'équation (1) avec $n = 2/3$] ;

— si la valeur de n n'est pas connue *a priori* ou si le chercheur doit s'assurer avant toute chose de la validité du modèle mathématique, l'optimisation porte alors simultanément sur l'exposant n et sur le coefficient k. C'est la recherche du couple (n, k) capable de représenter au mieux une courbe cinétique expérimentale qui fait l'objet de la présente Communication.

La méthode traditionnelle repose sur la résolution du système

$$\begin{cases} \dfrac{\partial x_n(t)}{\partial n} = 0, \\ \dfrac{\partial x_n(t)}{\partial k} = 0, \end{cases}$$

Un certain nombre de programmes tout prêts répondent à cette question. D'une portée générale, ils requièrent une place importante en mémoire d'ordinateur et de longs calculs. Nous proposons ici une méthode de calcul adaptée aux équations de la forme 1, s'inspirant des méthodes graphiques évoquées à propos des optimisations à un paramètre et qui ne nécessitent qu'un calculateur de taille modeste. Si, dans notre cas, nous avons enregistré dans un premier temps les courbes cinétiques pour les traiter ensuite à l'aide du calculateur, on peut envisager, sans grande complication de programmation, une acquisition automatique des données.

Le système 3 peut être écrit :

(4) $$f_n(x) = k(t - t_0),$$

avec

(4 *a*) (4 *b*) $$\begin{cases} f_n(x) = \dfrac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} \quad \text{si} \quad n \neq 1, \\ f_1(x) = \operatorname{Log} \dfrac{1}{1-x}. \end{cases}$$

La méconnaissance de l'instant initial t_0, fréquente en pratique, n'est pas un obstacle. Nous poserons

(5) $$\boxed{f_n(x) = kt + b} \qquad \text{avec} \quad b = -kt_0.$$

A partir de mesures expérimentales $x_1, x_2, \ldots, x_p$, qui représentent les fractions ayant réagi aux temps $t_1, t_2, \ldots, t_p$, et en assignant à n une valeur n_1, il est possible de calculer k_1 et b_1 à partir de la régression linéaire portant sur les $f_{n_1}(x)$. Ayant choisi comme critère d'optimisation la minimisation de l'erreur moyenne

$$e_n = \frac{1}{p}\sqrt{\sum_{i=1}^{p} \left|(x_i) - (k_n t_i + b_n)\right|^2}$$

nous calculons et gardons en mémoire e_1. Le calcul est repris ensuite pour $n_2 = n_1 + \Delta n$ et l'erreur e_2 comparée à e_1. L'itération est poursuivie jusqu'à ce que n_j atteigne une valeur n_f fixée au préalable.

Le calculateur retient finalement la valeur de n, comprise entre n_1 et n_f, appelée n_{opt}, pour laquelle e est minimale et la valeur de k, appelée k_{opt}, qui lui correspond.

D'autres critères d'optimisation peuvent être envisagés. La minimisation de l'erreur maximale absolue a été essayée. Elle conduit à des valeurs peu différentes de n_{opt} et k_{opt} mais a tendance à accentuer les incertitudes expérimentales locales propres à certains points. Elle a été abandonnée pour cette raison.

Du fait de l'optimisation sur deux paramètres, une imprécision de l'ordre de 0,5 à 1 p. cent sur la valeur de chacun des points expérimentaux x_i se traduit par des fluctuations de l'ordre de 3 à 5 p. cent sur les valeurs respectives de n_{opt} et k_{opt}. En conséquence, la valeur du couple (n_{opt}, k_{opt}) pour une expérience isolée doit être acceptée avec prudence. Les enseignements les plus sûrs seront tirés de la comparaison de plusieurs expériences, en analysant au besoin la dispersion autour de la valeur moyenne des exposants n optimaux.

Ce traitement a été appliqué avec succès à l'étude des cinétiques de dissolution de solides dispersés, en réacteurs agités. Ce sera l'objet d'une autre publication.

Nous donnerons ici à titre d'exemple, les résultats obtenus avec notre méthode pour la courbe cinétique simulée correspondant aux valeurs :

$$\begin{cases} n = 1/2, \\ k = 0{,}25\,\mathrm{mn}^{-1}. \end{cases}$$

$t - t_0$ (mn)......	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
x..............	0,121	0,234	0,340	0,438	0,527	0,609	0,684	0,750	0,809	0,859	0,902

La figure 2 illustre les résultats de notre traitement pour lequel nous avons utilisé le calculateur « Hewlett Packard 9821 ». *Nous retrouvons bien les valeurs exactes de n et k.*

La méthode proposée appelle les remarques suivantes :

— elle requiert la connaissance de la quantité totale qui va réagir. Cette dernière intervient en, effet, dans le calcul du degré d'avancement de la réaction ($x = Q_{réagi}/Q_{totale}$);

— il n'est pas nécessaire de retenir un grand nombre de points expérimentaux pour le traitement en calculateur. Au-delà d'une dizaine, la précision sur n_{opt} et k_{opt} n'augmente plus guère;

— en revanche, l'intervalle I dans lequel sont prélevés ces points doit être suffisamment large : la fraction x doit couvrir au minimum l'intervalle [0,25-0,85] et de préférence l'intervalle [0,10-0,90];

— une courbe donnée peut être représentée « presque aussi bien », par des couples (n, k) quelque peu différents, l'écart par rapport à l'optimum sur n rattrapant en partie celui sur k. Il s'ensuit la perte de précision évoquée plus haut entre l'ordonnée des points expérimentaux et les valeurs n et k auxquelles on aboutit. A partir de l'exemple théorique précédent, on peut estimer la perte de précision relative à environ un facteur 5 ($|\Delta n_{opt}/n_{opt}| \sim |\Delta k_{opt}/k_{opt}| \sim 5\,|\Delta x_i/x_i|$), si l'intervalle I s'étend de 0,1 à 0,9 et à un facteur 10 s'il s'étend de 0,25 à 0,85;

— la méthode classique (calcul de k par régression linéaire, n étant connu) garde son intérêt pour la détermination précise de k après choix pour n, par exemple de la valeur moyenne des exposants optimaux obtenus à partir de plusieurs expériences.

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) A. W. Hixson et J. H. Crowell, *Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 8, 1931, p. 923-931.

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CATALYSE. — *Structure des catalyseurs oxydes* Fe-Mo-O *utilisés pour l'oxydation du méthanol.* Note (*) de MM. **François Figueras**, **Christian Pralus**, **Marcel Perrin** et **Albert-Jean Renouprez**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude cristallographique des molybdates de fer recuits à 600°C, montre une faible modification des paramètres cristallins, attribuée à la formation d'une solution solide de MoO_3 dans le molybdate. L'accroissement de sélectivité avec la température de traitement du catalyseur met en évidence l'importance de l'homogénéité du solide sur la sélectivité dans l'oxydation du propène.

Les catalyseurs actuellement utilisés pour l'oxydation du méthanol en formol sont des composés d'oxydes de fer et de molybdène, éventuellement additionnés d'autres éléments. Il est admis que la phase active est le molybdate de fer [(1), (2), (3)]. Cependant, certains désaccords persistent sur la structure de cette phase active : alors que Pernicone (4) estime que celle-ci est constituée d'une solution solide de MoO_3 dans le molybdate ferrique, Delmon et coll. (3) considèrent qu'il s'agit en fait du molybdate stœchiométrique; ces derniers auteurs ont d'ailleurs obtenu de très bonnes performances catalytiques avec un composé stœchiométrique préparé de façon à garantir une distribution homogène des deux éléments.

Nous avons étudié ces systèmes catalytiques pour la réaction d'oxydation du propène qui présente certaines analogies avec la réaction d'oxydation du méthanol; ces deux réactions donnent en particulier des variations d'activité analogues en fonction de la composition du catalyseur. Les résultats de l'étude cristallographique sont présentés ici. Les solides ont été préparés par précipitation à partir de solutions de paramolybdate d'ammonium et de nitrate ferrique selon la méthode adoptée par de nombreux auteurs [(1), (2), (4)]; le ph de fin de précipitation est fixé à 2; le précipité est lavé, séché 12 h à 120°C puis calciné sous courant d'air.

Fagherazzi et Pernicone (5) ont fait leur étude cristallographique sur le $[(MoO_4)_3Fe_2]$ pur d'une part et sur un catalyseur de composition Mo/Fe = 2 recuit à 400°C d'autre part. Nos expériences sur des solides calcinés à 460°C montrent que la cristallinité n'est pas excellente; en conséquence nos catalyseurs ont été recuits 24 h à 600°C sous courant d'air pour améliorer l'homogénéité des solutions solides éventuelles et permettre une interprétation des diagrammes de rayons X.

Les diffractogrammes de trois échantillons de composition Mo/Fe = 1,5, 2,5 et 4 ont été obtenus par la méthode des poudres en utilisant une anticathode au cobalt et une chambre photographique de 240 mm de circonférence. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-joint. Les largeurs de raies mesurées sont très voisines pour les trois échantillons, ce qui élimine la possibilité de différences notables entre eux dues aux défauts de réseau.

Le tableau montre que les distances interréticulaires du composé Mo/Fe = 1,5 correspondent à celles relatives au molybdate ferrique. Un écart faible mais systématique est observé quand on passe de ce composé aux solides plus riches en molybdène. La variation n'affecte pas également toutes les raies, ce qui est en accord avec les résultats de Pernicone (5) qui avait observé une déformation de la maille dans la direction préférentielle 100.

Compte tenu de la remarque précédente concernant la non modification du profil des raies il est possible d'attribuer les résultats obtenus à la formation d'une solution solide, bien que les écarts observés soient très faibles. Il est à souligner cependant que ce phénomène ne devient net dans notre cas que sur les solides chauffés à 600°C qui possèdent une cristallinité suffisante. Or ce traitement améliore notablement la sélectivité pour l'oxydation du propène en acroléine : la sélectivité initiale passe d'environ 15 à 30 pour cent pour les deux catalyseurs de composition Mo/Fe = 2,5 et 4. Delmon et coll. (3) ont montré qu'une bonne homogénéité à l'échelle microscopique conduit à une bonne sélectivité par combinaison des oxydes de fer qui sont des catalyseurs de l'oxydation totale; ce fait est illustré dans l'oxydation du propène également par la faible sélectivité pour l'acroléine (environ 5 p. cent) des catalyseurs riches en fer. Dans le cas de produits aussi réactifs que les molybdates il n'est pas douteux que le traitement thermique à 600°C ait comme effet d'homogénéiser le solide.

TABLEAU

$Fe_2(Mo_4O)_3$ d (Å)	Mo/Fe = 1,5 d (Å)	Mo/Fe = 2,5 d (Å)	Mo/Fe = 4 d (Å)
6,29	6,327	6,362	6,391
5,69	5,749	5,758	5,822
4,49	4,500	4,515	4,557
4,28	4,301	4,331	4,323
4,04	4,059	4,064	4,061
3,86	3,852	3,856	3,865
3,54	3,547	3,580	3,594
3,42	3,433	3,452	3,457
3,22	3,229	3,247	3,253
2,94	2,947	2,947	2,957
	2,825	2,826	2,835
2,61	2,629	2,633	2,648
	2,385	2,388	2,391
1,73	1,725	1,727	1,735
	1,617	1,624	1,631

En conclusion, ces expériences confirment d'une part l'existence d'une faible déformation de la maille cristalline du molybdate ferrique, d'autre part l'importance de l'homogénéité du solide pour la sélectivité dans l'oxydation.

(*) Séance du 12 janvier 1976.

(1) G. D. KOLOVERTNOV, G. K. BORESKOV, V. A. DZISKO, D. V. TARASOVA et G. G. BELUGINA, *Kin. Kat.*, 6, 1965, p. 1052.

(2) N. PERNICONE, G. LIBERTI et L. ERSINI, *Proc. IV Congrès Intern. Catalyse*, Moscou, 1968; *Akad. Kiado*, Budapest, 1, 1971, p. 287.

(3) P. COURTY, H. AJOT et B. DELMON, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1147.

(4) F. TRIFIRO, V. DE VECCHI et I. PASQUON, *J. Catal.*, 15, 1969, p. 8.

(5) G. FAGHERAZZI et N. PERNICONE, *J. Catal.* 16, 1970, p. 321.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne*.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Les oxynitrures d'europium et de néodyme ferromagnétiques :* $Eu^{2+}_{1-x}Nd^{3+}_{x}O_{1-x}N_{x}$. Note (*) de MM. **Bernard Chevalier**, **Jean Étourneau** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Des oxynitrures $Eu^{2+}_{1-x}Nd^{3+}_{x}O_{1-x}N_{x}$ de structure NaCl ont été préparés pour la première fois. La limite de composition observée à 1 250°C pour les phases riches en oxygène correspond à $x = 0,26$. L'étude de l'aimantation de ces matériaux en fonction du champ à diverses températures montre qu'ils sont ferromagnétiques avec une température de Curie T_C qui augmente lorsque x croît de 0 à 0,22. Dans le même domaine de composition la variation thermique de la conductivité électrique mesurée entre 300 et 800 K dénote un caractère semiconducteur, l'énergie d'activation diminue pour s'annuler pour $x = 0,22$, valeur au-delà de laquelle T_C décroît et la conductivité devient métallique.

La préparation des premiers oxynitrures mixtes d'europium et de néodyme $Eu_{1-x}Nd_{x}O_{1-x}N_{x}$ a conduit à une étude magnétique et électrique.

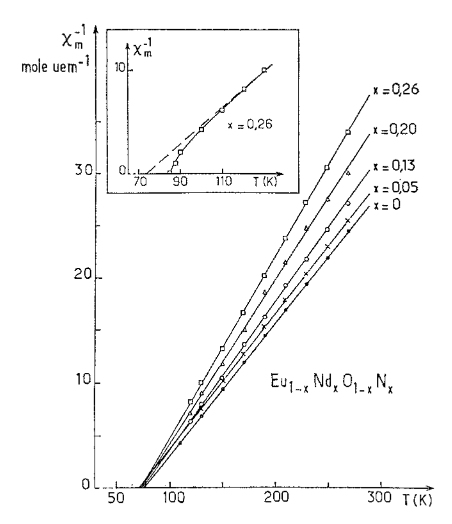


Fig. 1. — Variation de l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température pour $x = 0$; 0,05; 0,13; 0,20 et 0,26.

La méthode de synthèse est analogue à celle utilisée pour les oxynitrures d'europium $EuO_{1-x}N_{x}$. Les composés de départ, l'oxyde EuO et le nitrure NdN, ont une structure de type NaCl, leurs paramètres sont respectivement $5,143\,0 \pm 0,000\,5$ Å et $5,129\,5 \pm 0,000\,5$ Å [(1), (2)] :

$$(1-x)\,EuO + x\,NdN \xrightarrow{1\,250^{\circ}C} Eu_{1-x}Nd_{x}O_{1-x}N_{x}.$$

Les spectres Guinier après réaction à 1 250°C et trempe montrent que les phases obtenues sont elles-mêmes de structure NaCl. La composition limite des phases riches en oxygène correspond à $x = 0,26$.

L'azote est dosé par la méthode de Kjeldahl après dissolution en milieu acide. Les compositions en europium et en néodyme sont déterminées par fluorescence X. Les données analytiques figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

	Eu (%)		Nd (%)		N_2 (%)		O_2 (%)		a (Å)
x	théor	exp	théor	exp	théor	exp	théor	exp	± 0,0005
0,05	86,20	86,5	4,30	4,6	0,42	0,45	9,08	8,45	5,142 6
0,06	85,34	86,0	5,17	5,6	0,50	0,53	8,99	7,87	5,142 2
0,09	82,76	82,7	7,77	8,25	0,75	0,69	8,72	8,36	5,142 1
0,13	79,31	79,95	11,25	11,45	1,09	1,03	8,35	7,57	5,141 9
0,18	74,97	75,05	15,62	15,4	1,52	1,38	7,89	8,17	5,141 2
0,20	73,22	72,6	17,37	17,4	1,68	1,53	7,88	8,47	5,141 0
0,23	70,60	70,75	20,02	20,55	1,94	1,85	7,44	6,85	5,140 7
0,26	67,97	68,05	22,67	22,4	2,20	2,08	7,16	7,47	5,140 5

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — Les propriétés magnétiques ont été étudiées entre 4,2 et 300 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant dans un champ variant de 0 à 20 kOe. A basse température la variation de l'aimantation en fonction du champ permet

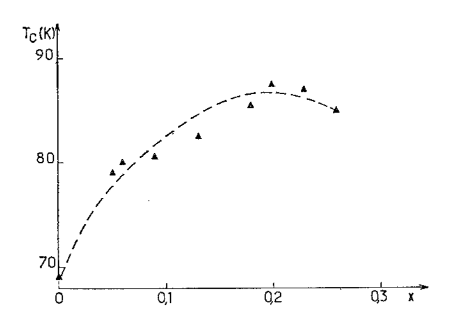


Fig. 2. — Variation de T_C en fonction de x.

de mettre en évidence un ordre ferromagnétique. Les courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ sont données sur la figure 1 pour diverses valeurs de x; elles sont linéaires à haute température, les constantes de Curie molaires correspondent à la présence simultanée des cations Eu^{2+} et Nd^{3+}. L'écart négatif à la loi de Curie-Weiss, observé à plus basse température, semble lié à la présence des cations Nd^{3+}; ce comportement a déjà été observé pour d'autres composés du néodyme, le nitrure NdN et les oxynitrures $NdN_{1-x}O_x$ par exemple préparés et étudiés également pour la première fois au laboratoire ([2]). Le champ de symétrie octaédrique décompose le multiplet fondamental $^4I_{9/2}$ de Nd^{3+} en trois sous-niveaux (un doublet Γ_6 et deux quadruplet $\Gamma_8^{(1)}$ et $\Gamma_8^{(2)}$) [([3]) à ([10])]. A haute température l'influence du champ cristallin est négligeable et la susceptibilité magnétique de Nd^{3+} est voisine de celle de l'ion libre. En revanche à basse température la susceptibilité magnétique de Nd^{3+} dépend de l'occupation de ces divers sous-niveaux et des interactions d'échange. L'état d'énergie minimale dans les oxynitrures pourrait être le quadruplet $\Gamma_8^{(2)}$ comme pour les composés isostructuraux NdN, NdP, NdAs, NdSb ou NdBi [([7]), ([8])].

Le tableau II donne les valeurs des températures de Curie ferromagnétiques T_C déterminées par la méthode de Belov et Kouvel, les températures de Curie paramagnétiques θ_p, l'aimantation à saturation M_{sat} (emu/mole) et les constantes de Curie molaires C_m expérimentales et calculées [([11]), ([12])]. Lorsque x croît, T_C augmente et passe par un maximum au voisinage de $x = 0,22$ (*fig.* 2).

Propriétés électriques. — La conductivité électrique des oxynitrures a été étudiée sur échantillons polycristallins entre 4,2 et 800 K. Nous donnons les résultats obtenus à haute température ($300 \leqq T(K) \leqq 800$) :

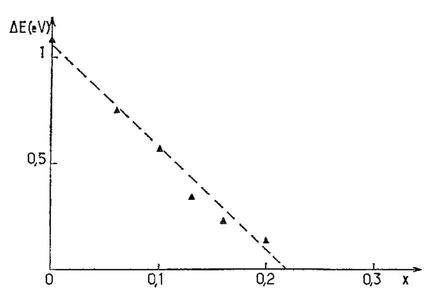


Fig. 3. — Variation de ΔE en fonction de x.

— pour $x < 0,22$ les oxynitrures sont semi-conducteurs et leur énergie d'activation ΔE qui correspond au domaine de conductivité intrinsèque décroît lorsque x augmente. La courbe $\Delta E = f(x)$ (*fig.* 3) est pratiquement linéaire et conduit par extrapolation à $\Delta E = 0$ pour $x \simeq 0,22$;

— pour $x \geqq 0,22$ la variation thermique de la résistivité électrique montre que les oxynitrures ont effectivement un comportement métallique.

Tableau II

x	M_{sat} (emu/mole)	C_m calc	C_m exp	θ_p (K)	T_C (K)
0	37 791	7,9	7,88	77	69,5
0,05	36 844	7,59	7,72	72	79
0,06	36 655	7,46	7,67	73	80
0,09	35 088	7,34	7,41	73	80,5
0,13	32 005	7,08	7,11	75	82,5
0,18	28 754	6,77	6,52	74	85,5
0,20	26 230	6,64	6,36	74	87,5
0,23	24 858	6,46	6,08	74	87
0,26	23 326	6,26	5,73	74	85

Conclusions. — Comme pour les oxynitrures d'europium $Eu^{2+}_{1-x}Eu^{3+}_xO_{1-x}N_x$, la température de Curie T_C des oxynitrures $Eu^{2+}_{1-x}Nd^{3+}_xO_{1-x}N_x$ croît au fur et à mesure que l'énergie d'activation ΔE diminue avec le taux croissant en azote ([13]). Le maximum observé pour la courbe $T_C = f(x)$ est associé à la transition semiconducteur-métal qui apparaît au voisinage de $x = 0,22$. Le fait que les distances entre cations ne varient pratiquement

pas, lorsque x croît, conduit à penser que l'élévation de T_C avec x résulte de la présence des ions Nd^{3+}. Ceux-ci semblent susceptibles d'une part de se coupler ferromagnétiquement avec les cations Eu^{2+}, d'autre part de renforcer le ferromagnétisme grâce à l'anisotropie de leur moment magnétique, qui résulte de la nature des niveaux fondamentaux (quadruplet $\Gamma_8^{(2)}$).

Une interprétation approfondie des interactions magnétiques et des propriétés électriques qui leurs sont associées sera proposée ultérieurement. Des monocristaux des phases préparées sont en cours d'élaboration ([14]).

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) B. CHEVALIER, J. ÉTOURNEAU, B. TANGUY, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 277, Série C, 1973, p. 1029.

(2) C. MOURGOUT, *Thèse de 3e cycle*, Université de Bordeaux I, 1975.

(3) W. G. PENNEY et R. SCHLAPP, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 194.

(4) D. P. SCHUMACHER et W. E. WALLACE, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1563.

(5) A. FURRER, J. KJEMS et O. VOGT, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 5, 1972, p. 2246.

(6) P. BAK et P. A. LINDGARD, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 6, 1973, p. 3774.

(7) P. SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS, P. FISCHER, A. NIGGLI, E. KALDIS et V. HILDEBRANDT, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 8, 1975, p. 1054.

(8) E. WARMING et P. BAK, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 8, 1975, p. 1054.

(9) K. R. LEA, M. J. LEASK et W. P. WOLF, *J. Phys. Chem. Sol.*, 23, 1962, p. 1381.

(10) J. J. VEYSSIE, J. CHAUSSY et A. BERTON, *Phys. Letters*, 13, 1964, p. 29.

(11) K. P. BELOV et A. N. GORYAGA, *Fiz. Met. Metall.*, 2, 1956, p. 3.

(12) J. S. KOUVEL, *Gen. El. Res. Lab. Rep.* 57 RL, 1957, p. 1799.

(13) B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, J. PORTIER, R. GEORGES et P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Sol.* (en cours de parution).

(14) La DRME nous a aidés matériellement pour ce travail.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la température de déformation sur la cinétique de la recristallisation du magnésium.* Note (*) de MM. **Robert Fromageau, Jean-Louis Pastol,** et **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons de magnésium de trois degrés de pureté différents ont été déformés par laminage à des températures comprises entre 373 et 248 K. La cinétique de leur restauration a été suivie par mesure de la résistivité électrique. Pour le métal de pureté intermédiaire, des différences de comportement très nettes sont observées en fonction de la température de déformation.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré l'influence du degré de pureté sur la cinétique de la recristallisation du magnésium déformé par laminage à la température ambiante. Deux stades principaux, attribués l'un à la recristallisation et l'autre au grossissement du grain, ont été observés au cours de la restauration suivie par mesure de la résistivité électrique. Pour préciser la nature de ces stades, nous avons effectué la déformation de nos échantillons à des températures de plus en plus basses.

Les trois mêmes qualités de magnésium ont été utilisées :

Métal I : magnésium sublimé de pureté nominale 99,9.

Métal II : magnésium sublimé de pureté nominale 99,99.

Métal III : magnésium préparé par fusion de zone à partir du métal II ([2]).

Les teneurs des principales impuretés ont été données dans la Note précédente ([1]).

Pour les trois métaux, des fils de section carrée de 4 mm de côté ont été laminés jusqu'à un taux de réduction de 95 %.

Le rapport de résistivité électrique (R_{H_2}/R_{amb}) est mesuré après des recuits isochrones d'une durée de 1 h.

Nous avons pu laminer nos échantillons à 273, puis 253 et enfin 248 K. Les deux dernières températures sont atteintes en chambre froide.

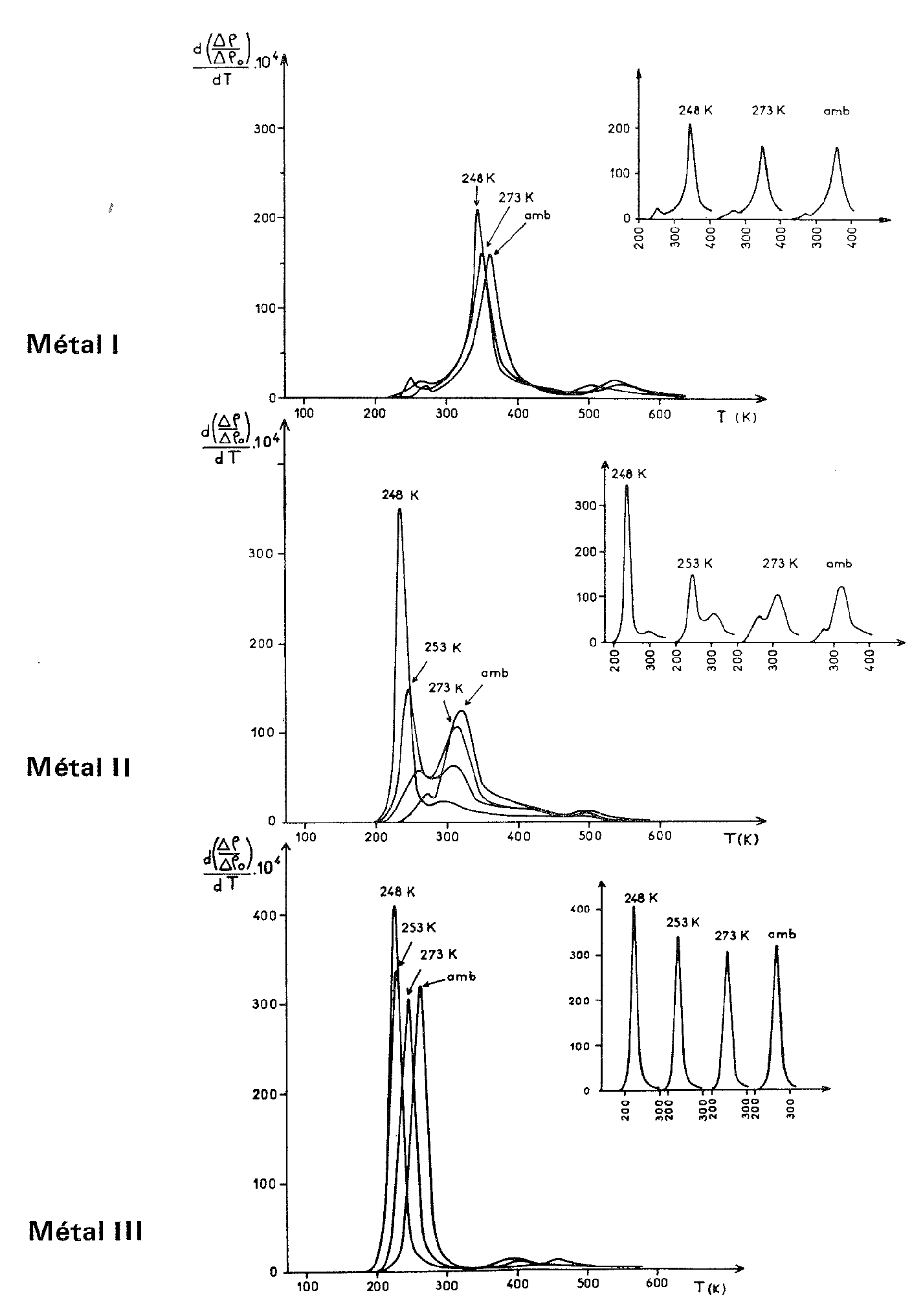
TABLEAU

Excès de résistivité électrique $\Delta\rho_0$ *exprimé en* nΩ.cm

Métal	Température de déformation 373 K	amb	273 K	253 K	248 K
I.	105	195	205	–	225
II.	30	145	165	180	200
III.	8	80	100	170	180

Lorsque la température de laminage est abaissée, l'excès de résistivité électrique $\Delta\rho_0$ conservé après déformation augmente et le tableau montre que l'écart entre les $\Delta\rho_0$ relatifs aux trois métaux diminue. Les valeurs concernant une déformation à 373 K sont également indiquées dans ce tableau ([3]).

Les courbes représentant le rapport de résistivité électrique R_{H_2}/R_{amb} en fonction de la température de recuit sont normées par rapport à l'excès de résistivité $\Delta\rho_0$. La figure représente les courbes dérivées des courbes normées relatives aux trois métaux déformés à plusieurs températures.



Restauration de la résistivité électrique des échantillons de magnésium I (99,9), II (99,99) et III (fusion de zone) déformés à différentes températures.

Nous observons pour les trois degrés de pureté un déplacement des stades vers les basses températures lorsque la température de déformation est abaissée.

Suivant la qualité du magnésium déformé, l'aspect du premier stade de restauration peut être différent. Quelle que soit la température de déformation, jusqu'à 248 K, nous observons pour le métal le plus pur III un stade unique et pour le métal le moins pur I un petit stade 1′ précède toujours le stade 1.

Pour le métal de pureté intermédiaire II, vers les températures de déformation élevées, le comportement rappelle celui du métal le moins pur : stade 1 précédé du stade 1′. En abaissant la température de déformation, l'importance relative du stade 1′ augmente progressivement et il devient prédominant à basse température. A 248 K nous n'observons plus qu'un seul grand stade comme dans le métal le plus pur.

L'énergie d'activation que nous avons déterminée pour le stade du métal le plus pur déformé à la température ambiante est de 0,75 eV, ce qui est proche de la moitié de l'énergie habituellement admise pour l'autodiffusion du magnésium (4). Ce stade est bien unique car l'énergie mesurée par la méthode du changement de pente est constante tout le long du pic observé sur les courbes dérivées.

Pour le métal II de pureté intermédiaire déformé à la température ambiante, l'énergie du stade 1′ ne peut être déterminée par cette méthode car au début de la restauration, il y a interférence entre les deux stades 1 et 1′. A la fin du stade 1, l'énergie mesurée est de 20 % supérieure à celle trouvée pour le métal le plus pur. D'après les travaux de S. B. Fel'gina (5) et M. E. Drits (6), la différence entre les degrés de pureté des métaux II et III ne paraît pas suffisante pour justifier cet écart important. Rien ne prouve que les deux stades précédents traduisent le même phénomène. En effet, nous ne pouvons pas, pour le moment, affirmer si le stade unique relatif au métal III le plus pur est du type 1 ou 1′. Les températures auxquelles il se situe sont toujours très proches de celles correspondant au stade 1′ des métaux I et II. De nouvelles mesures d'énergie d'activation complétées par des observations en microscopie optique et électronique devraient nous permettre de supprimer cette ambiguité.

En conclusion, lorsque la température de déformation du magnésium est abaissée de 373 à 248 K, l'aspect du premier stade de restauration n'est pas modifié pour le métal de pureté nominale 99,9 ainsi que pour le métal de fusion de zone. Par contre, le métal de pureté intermédiaire a un comportement très proche de celui du métal le moins pur lorsque la température de déformation est voisine ou supérieure à l'ambiante et il se rapproche progressivement de celui du métal le plus pur lorsque la température de déformation est abaissée.

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) H. Auzas, R. Fromageau, J.-L. Pastol et G. Revel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1395.
(2) Th. Chaudron et G. Revel, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 64, 1967, p. 561.
(3) H. Auzas, R. Fromageau, J.-L. Pastol et G. Revel, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 70, 1973, p. 423.
(4) P. G. Shewmon et F. N. Rhines, *Trans. A.I.M.E.*, 200, 1954, p. 1021.
(5) S. B. Fel'gina, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Met. i Gorn. Delo*, 6, 1964, p. 137.
(6) M. E. Drits et E. S. Kadaner, *Issled. Splavov Tsvetn. Metal., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Met.*, 4, 1963, p. 211.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C.N.R.S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-Sur-Seine*.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Conformations moléculaires et activités biologiques chez les substances multipotentes : moment dipolaire et spectrophotométrie ultraviolette de la médifoxamine.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe** et **Alain Blanc**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont mesuré le moment dipolaire de la médifoxamine. Ils en ont comparé la valeur à celles des moments calculés pour les conformations déjà retenues chez les drogues phénothiaziniques. Ils ont, de plus, étudié comparativement les spectres ultraviolets de la médifoxamine, de l'anisole et du diméthyl-2.6 anisole. Les résultats de ces recherches sont en accord avec le modèle conformationnel précédemment décrit [1].

Dans le cadre de nos recherches sur l'origine de la polybiovalence nous avons voulu étudier la médifoxamine ou LG 152 [2]. Cette molécule répond à la formulation plane suivante :

$(C_6H_5O)_2CH-CH_2-N(CH_3)_2$

Il s'agit là d'un antidépresseur mais cette propriété s'accompagne de plusieurs activités secondaires [3]. Nous avons, d'ailleurs, résumé dans le tableau I les principales caractéristiques pharmacologiques de cette substance. Dans ce tableau chaque propriété est représentée selon un code simple qui en exprime l'intensité relative. Il faut donc se garder d'utiliser ce code pour comparer chez différentes substances l'intensité d'une même propriété, son seul objet étant d'imager le comportement pharmacologique d'une substance considérée indépendamment des autres. Pour l'établir on prend comme unité le signe « + » et le signe « (+) » comme demi-unité. Il est à noter que le code ainsi élaboré donne accès, dans notre hypothèse de travail qui veut que chacune des activités biologiques stéréospécifiques soit supportée par une conformation particulière, à une valeur numérique approchée de la fraction molaire, x_i, de chacune des conformations; c'est pourquoi apparaissent aussi dans le tableau I les valeurs de x_i afférentes aux diverses activités biologiques considérées.

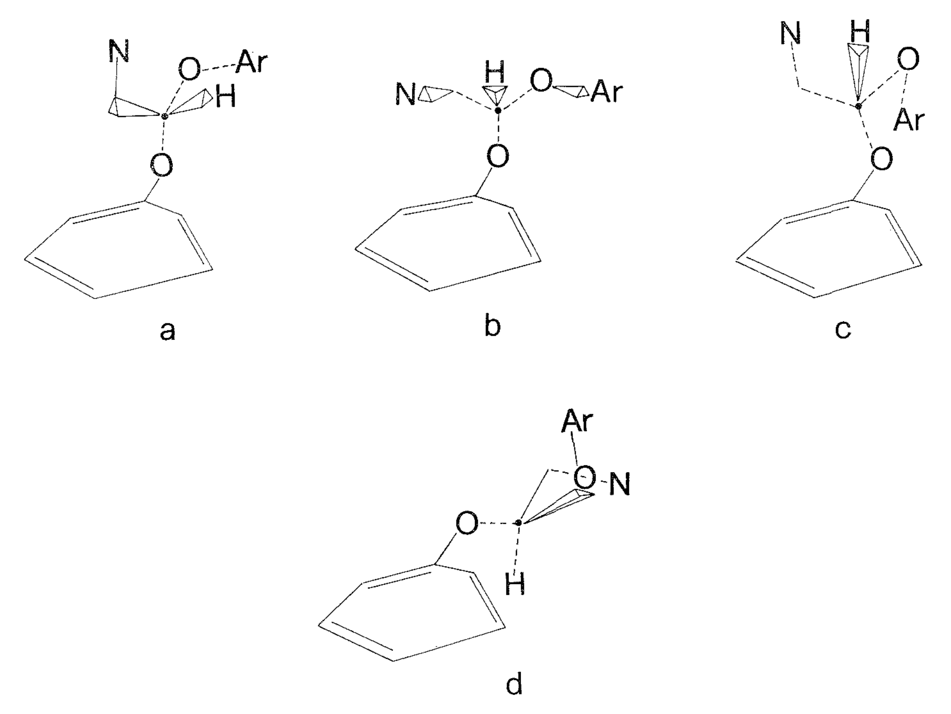
TABLEAU I

Activités biologiques	Code	x_i
Antidépressive	+ + + + + +	0,62
Antihistaminique	+ (+)	0,16
Antisérotonine	+	0,11
Sédative	—	0,00
Spasmolytique	+	0,11

1. MOMENTS DIPOLAIRES. — Nous avons mesuré le moment dipolaire du LG 152 puis, après avoir calculé les moments dipolaires théoriques de différentes conformations-limites, nous avons comparé la valeur expérimentale et la valeur théorique, obtenue par la relation

$$\mu_{th}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i^2 . x_i ,$$

que devrait avoir le moment dipolaire de la molécule si cette dernière, dans les conditions de l'étude, présentait bien plusieurs conformations caractérisées chacune par une fraction molaire x_i et un moment dipolaire μ_i. Nous avons, plus précisément, retenu les conformations antérieurement décrites lors de l'étude des substances phénothiaziniques [(4) à (6)]. Elles correspondent ici aux schémas rapportés ci-dessous.



Conformations-limites devant supporter les activités sympathique, *a*, antihistaminique, *b*; antisérotonine, *c*; et spasmolytique, *d*.

Pour ce qui concerne la détermination expérimentale, elle a été réalisée tant selon la méthode de Guggenheim (7) et Smith (8) que selon celle de Halverstadt et Kumler (9). Nous avons opéré à la température contrôlée de $(25,00 \pm 0,05)$°C. La permittivité électrique par rapport au vide a été mesurée, pour les différentes solutions benzéniques anhydres étudiées, sur un dipolmètre « DM 01 W.T.W. » alors que leurs densités et leurs indices de réfraction étaient, pour leur part, mesurés au pycnomètre et à l'aide d'un réfractomètre universel « O.P.L. ». Le domaine des fractions massiques était compris entre $10,96.10^{-3}$ et $29,65.10^{-3}$.

Tableau II

μ_i de la conformation supportant l'activité

Sympathique	Anti-sérotonine	Spasmo-lytique	Anti-histaminique	μ_{th}	μ_{exp}
1,60	1,58	0,50	1,61	1,53	$1,48 \pm 0,04$

Dans le tableau II sont rassemblés les moments dipolaires, en debyes, calculés pour les différentes conformations-limites, μ_i, calculé pour le mélange hypothétique de ces conformations, μ_{th}, et expérimentalement mesuré, μ_{exp}.

2. SPECTROPHOTOMÉTRIE ULTRAVIOLETTE. — Les spectres ultraviolets reflétant les transitions électroniques au sein d'une molécule, il nous a semblé possible, par leur biais, d'apprécier la quantité de substance existant sous la forme de conformations priviligiées pour lesquelles il doit y avoir un maximum de conjugaison entre le nuage π d'un cycle aromatique et l'une des orbitales p libres de l'oxygène adjacent. De telles conformations ne correspondent ici, comme on peut le remarquer sur la figure, qu'à celles supportant les activités antisérotonine et spasmolytique, c'est dire, d'après notre étude diélectrique, que leur fraction molaire, y_1, doit être de 0,22.

Pour éventuellement confirmer cette valeur nous avons étudié comparativement les spectres ultraviolets obtenus sur un appareil « Saphas 1700 », à température ambiante et dans différents solvants, avec le LG 152, l'anisole et le diméthyl-2.6 anisole. Les concentrations des solutions utilisées avoisinaient 4.10^{-4} mol.l^{-1}. En réalité nous nous sommes plus spécialement intéressé aux variations concernant la transition ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$, désormais notée bande ${}^1L_b$, du chromophore benzène-substitué car elles dépendent au premier chef de la conjugaison π-p qui retient notre attention. Aussi avons nous rassemblé dans le tableau III les principales caractéristiques spectrales, λ_i en nanomètres et ε_i, de cette bande pour les différents produits étudiés dans trois solvants de polarité différente.

TABLEAU III

	Composés					
	LG 152		Anisole		Diméthyl-2.6 anisole	
Solvants	λ_0	ε_0	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2
n-hexane............	269	1 070	272	1 840	266	380
Dioxanne............	269	1 100	272	1 910	266	360
Chloroforme.........	267	1 060	271	2 090	266	380

Si nous rappelons que l'anisole présente une structure quasi plane favorisant au mieux la conjugaison $\pi-p$ et ce à l'inverse du diméthyl-2.6 anisole dans lequel le groupement CH_3 de l'auxochrome OCH_3 est nettement rejeté hors du plan du cycle par contraintes stériques, il devient aisé de remarquer, dans le tableau III, que le déplacement hypsochrome de la bande ${}^1L_b$ du LG 152 au regard de la bande ${}^1L_b$ de l'anisole sous-entend, comme dans le cas du diméthyl-2.6 anisole, une large déviation à la planéité avec abaissement de la conjugaison $\pi-p$. Dès lors, on peut chiffrer la quantité de LG 152 non conjugué en considérant la relation

$$\varepsilon_0 = 2(\varepsilon_1 y_1 + \varepsilon_2 y_2)$$

dans laquelle ε_0 est le coefficient d'extinction molaire du double chromophore qu'est le LG 152, ε_1 et ε_2 les coefficients d'extinction molaire des simples chromophores conjugués et non conjugués dont les fractions molaires sont respectivement y_1 et y_2. On obtient ainsi, après résolution numérique, des valeurs proches de 0,1 pour y_1 et de 0,9 pour y_2.

Ces résultats ne semblent donc pas en accord avec ceux obtenus par les mesures diélectriques. Cela provient, en fait, de ce que nous n'avons pas corrigé la mesure expérimentale de ε_2 afin d'éliminer l'influence de la substitution méthyle. Il faut, en effet, se souvenir que pour la bande ^1L_b du benzène $\varepsilon = 204$ alors que $\varepsilon = 225$ pour la bande ^1L_b du méthyl benzène [10]. De même, il faut se souvenir que l'intensité de la bande ^1L_b d'un diméthyl-1,3 benzène est, en pratique, 2,3 fois supérieure à celle d'un méthyl benzène [11]. Dans ces conditions, on peut admettre pour ε_2 d'une molécule hypothétique qui serait l'anisole non conjugué une valeur voisine de 150 ce qui, introduit dans la relation initiale, donne alors $y_1 \simeq 0{,}2$ et $y_2 \simeq 0{,}8$.

En conclusion, nous remarquerons l'excellente corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle conformationnel que nous préconisons pour expliquer l'origine de la polyvalence pharmacologique. Il est particulièrement intéressant de noter ici que ce modèle bien que décrit pour la première fois à propos des substances phénothiaziniques peut être, en réalité, étendu à d'autres séries chimiques de formulation très différente, ce qui lui confère une remarquable portée générale.

(*) Séance du 5 janvier 1976.

(1) J. Barbe, *Relations structure-activité*, Edifor, Paris, 1974, p. 188.
(2) Les Laboratoires Gerda nous ont fourni un échantillonage.
(3) A. Vagne, M. Manier, M. A. Brunet et A. Boucherle, *Thérapie*, 26, 1971, p. 553.
(4) J. Barbe, A. Blanc et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1071.
(5) J. Barbe et A. Blanc, *Ibid.*, 282, série C, 1976, p. 117.
(6) J. Barbe et A. Blanc, *Ibid.*, 282, série C, 1976, p. 299.
(7) E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(8) J. W. Smith, *Ibid.*, 46, 1950, p. 394.
(9) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(10) L. Doubt et J. M. Vandenbelt, *Ibid.*, 69, 1947, p. 2714.
(11) H. H. Jaffé et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, New York, 1964, p. 269.

Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 04.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la noréthindrone* (19-*nor* 17 α-*éthynyl testostérone*). Note (*) de M. **Jean-Paul Mornon**, Mme **Geneviève Lepicard** et M. **Jean Delettré**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de la noréthindrone a été déterminée et affinée jusqu'à un indice R de 0,046 pour les 1 969 réflexions indépendantes mesurées. Cette structure cristalline est isomorphe de celle du norgestrel (progestogène ne différant de la noréthindrone que par l'addition d'un groupe méthyle). En conséquence les conformations observées pour la noréthindrone et le norgestrel sont quasiment identiques.

La noréthindrone est, avec le norgestrel, l'un des progestatifs de synthèse les plus connus. Les trois stéroïdes noréthindrone, norgestrel, RU 1364 diffèrent l'un de l'autre par le substituant R en 13. Cette variation structurale entraîne une différence sensible des comportements biochimiques de ces composés. L'optimum correspond au norgestrel [1]. Un échantillon des deux stéroïdes (noréthindrone et RU 1364) nous a été fourni par la société « Roussel-Uclaf ».

R : CH_3 noréthindrone
R : C_2H_5 norgestrel
R : C_3H_7 RU 1364

La structure cristalline du norgestrel a récemment été publiée [2]. Nous publierons ultérieurement celle du composé RU 1364, dans *Acta Crystallographica.*

La noréthindrone cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe spatial $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Les paramètres de la maille sont : $a = 20{,}80_3$, $b = 12{,}18_5$, $c = 6{,}54_2$ Å. Ces paramètres sont très proches de ceux du norgestrel (20,673, 12,797, 6,567) effectivement les deux structures sont isomorphes. Cette caractéristique nous a permis d'affiner directement cette structure à partir des coordonnées publiées pour le norgestrel. La collecte des intensités diffractées a été effectuée sur un diffractomètre « Phillips » PW 1100 avec la radiation CuK_α. Notons que seules les intensités ont été mesurées, les fonds continus résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ. L'affinement a été effectué par moindres carrés en matrice complète et s'est déroulé normalement. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur série différence et affinés. L'affinement converge à R = 0,046 et R_ω = 0,045 pour les 1 969 réflexions mesurées et non pondérées. Une grande similitude des conformations locales est manifeste. Les conformations générales et les organisations cristallines de ces deux stéroïdes sont totalement identiques.

Outre les contacts de van der Waals, les interactions directionnelles suivantes existent : une liaison hydrogène O 17 – H (O 17)...O 3 de 2,89 Å (2,92 pour le norgestrel), l'angle O 17 – H (O 17)...O 3 valant 171° (au lieu de 151°); un contact H (2 B)...CE 2 de 2,79 Å (2,85 pour le norgestrel), les angles C 2 – H (2 B)...CE 2 et CE 1 – CE 2...H (2 B)

TABLEAU I

Paramètres atomiques 10^4 (10^3 *pour* H).
Pour les atomes d'hydrogène la dénomination A *ou* B *est relative à la position* α *ou* β *qu'ils occupent dans le squelette de la molécule.*
Pour le méthyl 18, *les atomes d'hydrogène placés au-dessus du cycle* C, *du cycle* D *et à l'extérieur de la jonction* C/D *sont notés* C, D et E.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
C 1	3 844	7 762	−169	17	63	212	−5	−12	39	3,4
C 2	3 135	7 854	−748	19	58	233	1	−22	7	3,6
C 3	2 794	6 779	−454	13	63	200	1	0	−16	3,1
C 4	2 987	6 150	1 362	15	58	202	−7	4	0	3,2
C 5	3 477	6 453	2 565	12	57	164	2	10	−8	2,7
C 6	3 579	5 919	4 606	15	78	177	−8	11	14	3,4
C 7	4 282	5 628	5 033	17	60	153	−3	9	22	3,0
C 8	4 736	6 595	4 625	13	49	96	−1	6	1	2,3
C 9	4 641	6 994	2 399	12	46	111	1	2	4	2,3
C 10	3 936	7 364	2 042	13	43	145	2	−1	−6	2,4
C 11	5 122	7 903	1 843	14	57	159	−4	1	27	2,8
C 12	5 824	7 563	2 218	12	63	138	−4	2	22	2,7
C 13	5 919	7 195	4 435	13	56	109	1	1	−6	2,5
C 14	5 440	6 270	4 904	16	51	79	2	5	3	2,4
C 15	5 664	5 831	7 001	20	72	103	3	5	14	3,2
C 16	6 404	5 971	6 947	20	94	91	4	−5	18	3,5
C 17	6 564	6 589	4 920	14	74	108	1	−1	5	2,9
C 18	5 858	8 187	5 887	22	67	186	−2	−1	−29	3,7
C E1	6 734	5 781	3 306	13	72	130	4	1	21	2,9
C E2	6 904	5 140	2 065	20	76	164	4	11	2	3,6
O 3	2 366	6 479	−1 586	18	86	242	−8	−19	−4	4,1
O 17	7 101	7 286	5 262	17	104	169	−8	−9	−3	4,0
$\bar{\sigma}$	1	2	4	1	2	6	1	2	3	

	x	y	z	B σB
H (1 A)	411	723	−105	1,3 (0,9)
H (1 B)	405	846	−35	0,6 (0,7)
H (2 A)	310	814	−213	3,0 (0,9)
H (2 B)	292	842	15	2,8 (0,8)
H (4)	272	555	163	0,6 (0,6)
H (6 A)	331	521	466	0,5 (0,5)
H (6 B)	340	642	561	1,2 (0,5)
H (7 A)	441	493	413	0,9 (0,7)
H (7 B)	433	534	642	1,8 (0,6)
H (8)	462	724	559	0,5 (0,6)
H (9)	475	635	144	0,4 (0,5)
H (10)	385	797	294	0,4 (0,6)
H (11 A)	505	811	32	0,2 (0,5)
H (11 B)	501	862	263	0,0 (0,5)
H (12 A)	592	687	125	0,7 (0,6)
H (12 B)	612	817	185	0,6 (0,5)
H (14)	553	566	393	0,0 (0,5)
H (15 A)	554	507	723	1,3 (0,6)
H (15 B)	548	628	810	0,6 (0,5)
H (16 A)	662	520	717	1,6 (0,6)
H (16 B)	655	642	806	0,4 (0,5)
H (18 C)	541	852	593	1,3 (0,6)
H (18 D)	594	802	706	2,5 (0,8)
H (18 E)	614	875	559	2,4 (0,8)
H (CE 2)	703	457	106	4,0 (0,8)
H (0 17)	716	762	447	2,7 (0,8)
$\bar{\sigma}$	1	2	5	

valant respectivement 147 et 95° (contre 138 et 96°); une liaison hydrogène faible CE 2 – H (CE 2)...O 17 de 3,80 Å (contre 3,60 Å), l'angle CE 2 – H (CE 2)...O 17 valant 146° (au lieu de 144°). Les caractéristiques de ces deux derniers types de contacts sont voisines des valeurs observées par ailleurs ([3]) sauf pour les longueurs CE 2...O 17 traduisant ici des liaisons très faibles.

TABLEAU II

Pour chaque liste la colonne de gauche est relative à la noréthindrone (Ne), *celle de droite au norgestrel* (Ng)

Longueurs de liaisons (Å)

	Ne	Ng		Ne	Ng		Ne	Ng
C 1—C 10	1,538	1,536	C 7—C 8	1,534	1,536	C 13—C 18	1,542	1,555
C 1—C 2	1,527	1,527	C 8—C 9	1,548	1,542	C 14—C 15	1,545	1,535
C 2—C 3	1,502	1,510	C 8—C 14	1,527	1,517	C 15—C 16	1,549	1,547
C 3—C 4	1,469	1,453	C 9—C 10	1,552	1,537	C 16—C 17	1,561	1,560
C 3—O 3	1,214	1,215	C 9—C 11	1,536	1,522	C 17—O 17	1,420	1,421
C 4—C 5	1,339	1,330	C 11—C 12	1,538	1,536	C 17—CE 1	1,487	1,478
C 5—C 6	1,501	1,505	C 12—C 13	1,532	1,533	CE 1—CE 2	1,181	1,187
C 5—C 10	1,503	1,525	C 13—C 14	1,536	1,539	$\bar{\sigma}$	0,006	0,004
C 6—C 7	1,501	1,505	C 13—C 17	1,564	1,565			

Angles de valence (degrés)

	Ne	Ng		Ne	Ng		Ne	Ng
C 10—C 1—C 2	112,2	112,9	C 8—C 9—C 10	110,7	111,3	C 13—C 14—C 8	114,1	114,2
C 1—C 2—C 3	111,1	110,8	C 8—C 9—C 11	111,4	111,8	C 13—C 14—C 15	103,6	103,7
C 2—C 3—C 4	115,4	115,7	C 10—C 9—C 11	111,8	111,8	C 8—C 14—C 15	119,1	119,0
C 2—C 3—O 3	122,0	120,8	C 9—C 10—C 5	110,6	111,3	C 14—C 15—C 16	104,0	103,9
O 3—C 3—C 4	122,5	123,4	C 9—C 10—C 1	110,5	111,0	C 15—C 16—C 17	106,6	106,5
C 3—C 4—C 5	122,7	123,3	C 1—C 10—C 5	111,6	111,0	C 16—C 17—C 13	102,5	102,5
C 4—C 5—C 6	120,8	121,0	C 9—C 11—C 12	112,8	112,4	C 16—C 17—O 17	108,8	108,3
C 4—C 5—C 10	123,5	123,5	C 11—C 12—C 13	110,7	110,8	C 16—C 17—CE1	109,5	109,2
C 10—C 5—C 6	115,6	115,6	C 12—C 13—C 14	108,7	108,0	CE 1—C 17—O 17	108,8	108,7
C 5—C 6—C 7	113,5	113,4	C 12—C 13—C 17	116,2	116,6	CE 1—C 17—C 13	111,9	112,1
C 6—C 7—C 8	112,3	112,6	C 12—C 13—C 18	110,0	111,7	O 17—C 17—C 13	115,1	115,6
C 7—C 8—C 9	109,0	109,0	C 14—C 13—C 18	113,5	112,0	C 17—CE 1—CE 2	176,2	175,3
C 7—C 8—C 14	111,8	111,8	C 14—C 13—C 17	99,8	99,2	$\bar{\sigma}$	0,7	0,2
C 9—C 8—C 14	108,5	109,6	C 18—C 13—C 17	108,4	108,8			

Le groupe 17 β OH est en orientation OH 1 (3), l'angle de torsion

C 16 – C 17 – O 17 – H (O 17)

vaut 172° (171° pour le *d*-norgestrel).

Les différences les plus notables concernent : la distance O 17 – H (O 17) 0,68 Å pour la noréthindrone, 1,17 Å pour le norgestrel, la première valeur est proche des valeurs habituellement obtenues pour les longueurs de liaison OH « vues » aux rayons X; la distance C 5 – C 10 assez longue dans le cas du norgestrel (1,525 Å) et qui possède une valeur habituelle dans la noréthindrone (1,503 Å); l'angle C 14 – C 13 – C 18 avec une différence de 1,5° entre les deux molécules. Cette dernière différence est très probablement directement liée à la différence du substituant R en 13.

Les précisions obtenues pour le norgestrel et la noréthindrone sont très voisines. La moyenne des valeurs absolues des différences entre longueurs de liaisons homologues pour ces deux molécules est de l'ordre de grandeur de l'erreur : 0,006 Å pour les liaisons ne faisant pas intervenir les atomes hydrogènes et de 0,05 Å pour ces dernières. Pour les angles de valence ces valeurs sont respectivement de 0,4 et 3,5°. La moyenne des longueurs C – H est de 0,99 Å (1,02 pour le norgestrel), la moyenne des angles C – C – H est de 110° (σ = 3°) (liaisons Csp_3), celle des angles H – C – H est de 105° (σ = 2°).

Deux autres exemples d'isomorphisme cristallin entre stéroïdes ne différant que par un substituant, sont connus par ailleurs, Il s'agit du couple corticostérone 11 désoxycorticostérone [(4), (5)] et de celui des deux progestogènes cyprotérone acétate chlormadinone acétate (6).

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) J-P. Raynaud, D. Philibert et G. Azadian-Boulanger, *Physiology and Genetics of Reproduction*, part A, Plenum, New York, 1974, p. 144-160.

(2) N. J. De Angelis, T. H. Doyne et R. L. Grob, *Acta Cryst*, B 31, 1975, p. 2040-2043.

(3) J.-P. Mornon, J. Delettré, G. Lepicard, R. Bally, E. Surcouf et P. Bondot (à paraître dans *J. Steroid biochem.*).

(4) H. Campsteyn, L. Dupont, O. Dideberg et N. Mandel, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 1726-1728.

(5) O. Dideberg, H. Campsteyn et L. Dupont, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 103-112.

(6) R. J. Chandross et J. Bordner, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 1581-1585, et B 31, 1975,. p 928-931.

Laboratoire de minéralogie et Cristallographie associé au C.N.R.S., Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du diéthylamidure de lithium activé sur des dérivés dihydro et tétrahydropyranniques. Obtention de diénols.* Note (*) de M. **Jacques Delaunay**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du diéthylamidure de lithium, soit sur le dihydro-5.6 2 H pyranne, soit sur les alkyl-2 (ou dialkyl-2.2) dihydro-5.6 2 H pyrannes, soit sur le mélange d'alkyl-2 (ou de dialkyl-2.2) chloro-3 tétrahydropyrannes *cis* et *trans*, conduit avec des rendements intéressants, par ouverture du cycle, à des diénols à liaisons multiples conjuguées. Par contre, le diéthylamidure de lithium est sans action sur les alkyl-2 dihydro-5.6 4 H pyrannes.

La transposition du dihydro-2.5 furanne en dihydro-2.3 furanne, par les alcoolates alcalins [1] avait été tentée sur quelques homologues dihydropyranniques [2]. Nous avons repris systématiquement cette réaction d'isomérisation sur de nombreux dihydro-5.6 2 H pyrannes **1** dont la préparation à l'état pur a nécessité quelques mises au point.

$R_1 = R_2 = H$ **1** *a*,

$R_1 = CH_3$; $R_2 = H$ **1** *b*,

$R_1 = C_2H_5$; $R_2 = H$ **1** *c*,

$R_1 = R_2 = CH_3$ **1** *d*.

La préparation du premier terme **1** *a* se fait avec un bon rendement à partir du chloro-3 tétrahydropyranne, lui-même obtenu par réduction du dichloro-2.3 tétrahydropyranne par $LiAlH_4$ [[3], [4]]. Il suffit d'agiter le mélange des dihydropyrannes isomères (42 % de 4 H et 58 % de 2 H DHP) avec HCl 10 %, et le dérivé **1** *a* est isolé par décantation et purifié par distillation.

Dihydro-5.6 2 H *pyranne* (C_5H_8O) : $É_{760}$ 95-96°; $n_D^{20} = 1{,}448\ 5$.

Cl, LiAlH4, Cl, KOH, DEG, H3O+, 1a, HO, O, H

La synthèse des alkyl-2 dihydro-5.6 2 H pyrannes **1** *b* et **1** *c* est effectuée par la méthode classique [5]. Cependant la forme 4 H dihydropyrannique bloquée par un alcool à haut point d'ébullition (*n*-octanol ou *n*-décanol), permet une excellente séparation par distillation. (Les constantes de ces alcoxy-2 alkyl-2 tétrahydropyrannes ne sont pas indiquées dans cette Note.)

$R_1 = CH_3$ (1b)
$R_1 = C_2H_5$ (1c)
Cl, R_1MgX, KOH, DEG, R'OH, OR'

Le dosage des deux formes 2 H et 4 H DHP peut s'effectuer par spectrographie RMN, grâce aux déplacements très différents des protons vinyliques

$$2\,\mathrm{H\,DHP}(\delta_{\mathrm{H_3\ et\ H_4}} = 5{,}60.10^{-6}) - 4\,\mathrm{H\,DHP}(\delta_{\mathrm{H_3}} = 4{,}35.10^{-6}).$$

On obtient en moyenne 60 % de forme 2 H DHP et 40 % de forme 4 H DHP.

Quelques dialkyl-2.2 dihydro-5.6 pyrannes avaient été préparés par Montaigne ([6]) à partir des dialkyl-2.2 chloro-3 tétrahydropyrannes. La préparation des dérivés chlorés a été étendue à d'autres groupements par Riobé et Lebouc ([7]), et nous entreprenons actuellement une étude pour l'obtention de tous ces dérivés géminés. Pour notre travail, nous avons préparé le *diméthyl*-2.2 *dihydro*-5.6 *pyranne* ($\acute{E}_{760}$ 114°C; $n_D^{20} = 1{,}439\,1$).

Divers essais de transposition, effectués sur les alkyl-2 dihydro-5.6 2 H pyrannes avec le tertiobutylate de potassium (DMSO) et avec les bases complexes de Caubère ([8]) (HMPT), n'ont augmenté que de 5 % environ le pourcentage des dérivés 4 H dihydropyranniques.

Devant ces médiocres résultats, nous avons utilisé, pour améliorer ces rendements, les « superbases », et en particulier les amidures de lithium activés.

Le diéthylamidure de lithium, préparé dans le HMPT en présence de benzène, selon la méthode de Th. Cuvigny et H. Normant ([9]) a été opposé aux dihydro-5.6 2 H pyrannes. Il ne provoque pas d'isomérisation 2 H → 4 H mais une ouverture du cycle dihydropyrannique avec formation d'alcools diéniques **2**. On sait que l'ouverture des époxydes 1-2 en milieu basique peut conduire à des alcools allyliques ([10]), et les résultats obtenus récemment par Zamlouty ([11]) sur des époxydes éthyléniques, ont confirmé cette ouverture.

$$\mathbf{1} \xrightarrow[\mathrm{HMPT/C_6H_6}]{\mathrm{Et_2NH,\ Li}} \mathrm{H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C(OH)(R_1)(R_2)}\ \ \mathbf{2}$$

Dans le cas présent, la β élimination conduirait à l'ouverture du cycle par déprotonation du sommet 5 du cycle dihydropyrannique avec formation du diénol selon le schéma réactionnel suivant :

$$\xrightarrow{\mathrm{Et_2N^{\ominus}\ Li^{\oplus}}}$$

Une réaction analogue a déjà été décrite ([12])

$$\xrightarrow{\mathrm{OH^{(-)}}} [\ \ ] \longrightarrow \mathrm{EtO^{-} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}O}$$

D'après ce mécanisme, la même réaction, appliquée aux dihydro-5.6 4 H pyrannes purs, préparés par la méthode de Riobé ([13]), ne doit pas provoquer d'ouverture; effectivement, ces dérivés sont intégralement récupérés.

Ces observations nous ont conduit à considérer la déshydrochloration intermédiaire à l'aide de la potasse, comme inutile, et à soumettre les alkyl-2 (ou dialkyl-2.2) chloro-3 tétrahydropyrannes à l'action directe des « superbases ».

Effectivement, nous obtenons les mêmes diénols, en opérant avec une quantité double d'amidure de lithium. L'opération s'effectue à −40°C dans le THF. Pour les produits chlorés générateurs des dérivés **1** *a*, **1** *b*, **1** *c*, la solution est laissée 3 h à température ambiante; pour le composé **1** *d*, la solution est chauffée 2 h à 60°.

La difficile séparation des diénols du HMPT par distillation, nécessite une purification par passage sur colonne de gel de silice.

DIÉNOLS OBTENUS. — *Pentadiène*-2.4 *ol*-1 (C_5H_8O), **2** *a*, $n_D^{20} = 1{,}488\,1$, Rdt 50 %. — Les constantes physiques et les spectres infrarouges sont en accord avec la littérature [14].

RMN. — $-C\underline{H_2}OH$, $\delta = 4{,}10.10^{-6}$, $J_{H_1-H_2} = 6$ Hz; $\underline{H_2}C=CH-$, $\delta = 4{,}90-5{,}45.10^{-6}$, $J_{trans} = 16$ Hz; $\underline{H_2C=CH-CH=CH-}$, $\delta = 5{,}50-6{,}60.10^{-6}$ (non résolu).

Hexadiène-1.3 *ol*-5 ($C_6H_{10}O$), **2** *b*, $n_D^{20} = 1{,}479\,2$, Rdt 50 %.

RMN. — $-CH(OH)-C\underline{H_3}$, $\delta = 1{,}23.10^{-6}$, $J_{H_5-H_6} = 6$ Hz; $-C\underline{H}(OH)-CH_3$, deux quadruplets, $\delta = 4{,}10-4{,}90.10^{-6}$; $\underline{H_2C=CH-CH=CH-}$ (massif non résolu en RMN du proton).

Les constantes physiques et les spectres infrarouges sont en accord avec [14].

Heptadiène-1.3 *ol*-5 ($C_7H_{12}O$), **2** *c*, $n_D^{20} = 1{,}483\,0$, Rdt 50 %. — Les spectres RMN et infrarouges sont en accord avec [11].

Méthyl-2 *hexadiène*-3.5 *ol*-2 ($C_7H_{12}O$), **2** *d*, $n_D^{20} = 1{,}477\,0$, Rdt 70 %.

RMN. — $-C(OH)(C\underline{H_3})(C\underline{H_3})$ singulet à $1{,}40.10^{-6}$; $\underline{H_2C=CH-CH=CH-}$ (massif non résolu).

La structure de ces diénols conjugués est actuellement à l'étude; les divers résultats relevés dans la littérature [[15], [16]] ne nous ont pas permis de trancher entre les structures E et Z de ces composés.

CONCLUSION. — Nous avons là une méthode intéressante de préparation d'alcools diéniques valorisant les dérivés dihydropyranniques, et ouvrant la voie à des synthèses diéniques possibles.

(*) Séance du 22 décembre 1975

(1) R. PAUL, M. FLUCHAIRE et G. COLLARDEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 668.
(2) O. RIOBÉ, Communications, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1301.
(3) L. CROMBIE, J. GOLD, S. H. HARPER et B. J. STOKES, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 136.
(4) C. B. ANDERSON et M. P. GEIS, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 1149.
(5) O. RIOBÉ, *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 593.
(6) J. C. MONTAIGNE, *Thèse*, 1953, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 310.
(7) *Bull. Soc. chim. Fr.* (Travaux à paraître).

(8) P. CAUBÈRE et J. MOREAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1986.
(9) TH. CUVIGNY et H. NORMANT, *Organo Metal Chem. Synt.*, 1, 1971, p. 237.
(10) D. F. HOEG, J. F. FORRETTE et D. LUSK, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2059
(11) G. ZAMLOUTY, *Thèse*, Poitiers, 1974.
(12) F. QUENNEHEN et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1301.
(13) O. RIOBÉ, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 721.
(14) P. MIGINIAC, *Thèse*, *Ann. chim.*, 7, 1962, p. 445.
(15) L. CROMBIE, S. H. HARPER et D. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2906-2915.
(16) E. E. BOEHM et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2541-2543.

Équipe de Recherche C.N.R.S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse
et Électrochimie organiques,
Université catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers Cedex.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 282

JANVIER-FÉVRIER **1976**

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Chimie des solides

Cinétique chimique

Chimie organique

Chimie physique organique

Catalyse hétérogène

Chimie biologique

II. — AUTEURS

D

E

F

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-acétaldéhyde.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases du système binaire eau-acétaldéhyde établi pour la première fois révèle l'existence d'un tétrahydrate qui se décompose péritectiquement à — 25,5°C et participe avec l'aldéhyde solide à une eutexie à — 126°C,

Après avoir sélectionné des petites molécules, susceptibles de donner naissance à des hydrates-clathrates, parmi les éthers cycliques (1) et les hétérocycles azotés (2) de diamètre de Van der Waals compris entre 5 et 7 Å, nous avons, plus récemment, fait appel à des composés organiques cités comme générateurs de clathrates (3) mais dont les systèmes formés avec l'eau n'avaient fait l'objet d'aucune étude approfondie. C'est ainsi que nous avons étudié les binaires eau-acétone (4), eau-chloroforme et eau-tétrachlorure de carbone. Constatant que le système eau-acétaldéhyde n'avait jamais été examiné nous avons pensé que cette lacune devait être comblée car il nous semblait qu'il pouvait lui aussi engendrer un clathrate.

On peut s'étonner que les équilibres liquide-solide du système eau-acétaldéhyde n'aient fait l'objet d'aucune mesure. Il se peut que la température de fusion très basse (– 124,6°C) ait arrêté les chercheurs à une époque où l'analyse thermique était pratiquée au refroidissement, faisant des phénomènes de surfusion et de vitrification des obstacles insurmontables.

L'aldéhyde employé est un produit « Merck » (pour analyse) dont le point de fusion est identique à celui indiqué sur les tables de constantes : – 124,6 (5).

L'exploration méthodique du système par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement, sur des mélanges de masse constante, bien cristallisés (6), nous a permis d'établir le diagramme de phases reproduit sur la figure. La composition pondérale est portée en abscisses tandis que la température en degré Celsius est en ordonnées. Pour faciliter la lecture du dessin, cette échelle est tronquée dans un intervalle d'une cinquantaine de degrés ou aucun phénomène invariant ne se produit. Il met en évidence un tétrahydrate, jusqu'alors inconnu, dont la formule est démontrée par l'étude calorimétrique des deux invariants auxquels il participe.

LES PHÉNOMÈNES INVARIANTS. — Ils doivent être étudiés sur des échantillons dont la cristallisation complète est obtenue par un recuit de 12 h à – 90°C, suivi d'une trempe dans l'azote liquide.

L'eutexie stable à – 126°C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges titrant plus de 40 % accusent à l'échauffement un accident à – 126°C. Le diagramme des effets thermiques (triangle de Tammann) obtenu en portant la longueur des paliers en fonction de la composition, tracé sur la figure, directement à partir de l'horizontale d'invariance,

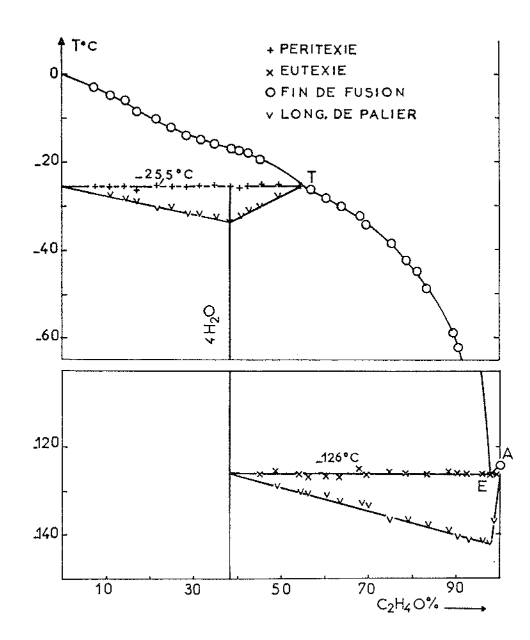
montre qu'il s'agit d'une eutexie au cours de laquelle de liquide E est en équilibre avec un hydrate et l'aldéhyde solide.

$$\text{A } -126^{\circ}\text{C} : \quad \text{hydrate } (38\,\%) + \text{A}_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq. E } (98\,\%).$$

La péritexie stable à $-25{,}5$°C. — Les mélanges contenant moins de 55 % d'aldéhyde fournissent des thermogrammes présentant un palier d'invariance à $-25{,}5$°C. L'importance de l'accident croit jusqu'à 38 % et diminue ensuite pour s'annuler à 55 %. La construction triangulaire de Tammann portée sous l'horizontale $-25{,}5$ permet de déduire la composition des trois phases participant à la péritexie.

$$\text{A } -25{,}5^{\circ}\text{C} : \quad \text{hydrate } (38\,\%) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{glace} + \text{Liq. T } (55{,}4\,\%),$$

38 % d'aldéhyde assigne à cet hydrate la formule : $CH_3-CHO.4\ H_2O$. Cette phase n'est stable qu'au-dessous de $-25{,}5$°C, ce qui explique sans doute qu'aucune publication ne signale son existence.



Le liquidus. — Il est établi avec précision en relevant les températures de fin de fusion des mélanges sur les différents thermogrammes. Il comprend trois branches d'inégale importance.

La branche de glace, OT. — Elle s'abaisse lentement entre 0 et 25,5°C et présente un point d'inflexion qui caractérise la proximité d'une zone de démixtion.

Celle du tétrahydrate TE. — Lieu des solutions saturées laissant déposer le tétrahydrate solide, s'étend de $-25{,}5$ à -126°C. Elle est presque verticale au-dessous de -100°C où la solubilité de cette phase varie très peu.

Celle de l'aldéhyde anhydre AE. – Elle est très courte, puisque le point de fusion s'abaisse de −124,6 à −126°C et que le liquide eutectique contient 98 % de ce corps

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition pondérale CH_3-CHO %	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie stable E...............	—126	98	Liq.E → A.4 H_2O + $A_{(s)}$
Péritexie stable T..............	—25,5	55,4	Glace + Liq.T → A.4 H_2O

L'étude du système binaire eau-acétaldéhyde ne nous a pas conduit à la rencontre d'un nouveau clathrate mais nous a permis d'établir pour la première fois le diagramme des équilibres liquide-solide et de signaler un tétrahydrate à fusion non congruente. Le tableau ci-dessus précise le domaine d'existence de cette phase.

(*) Séance du 19 janvier 1976.
(1) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *J. Sol. State. Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(2) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullan, *Progress in Inorganic Chemistry*, (8), 1967, p. 43.
(4) J. C. Rosso, C. Canals et L. Carnonnel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 699.
(5) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e ed., 1973, 1974 CRC. Press.
(6) A. P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique*, Gauthier-Villars, Paris, 1, 1972.

Laboratoire de Chimie-Physique minérale et macromoléculaire,
U.E.R. scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réduction induite dans l'oxyde* MoO_3 *par les conditions d'analyse de la spectroscopie de photo-électrons.* Note (*) de MM. **Jean Grimblot** et **Jean-Pierre Bonnelle**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les conditions particulières d'analyse par spectroscopie de photo-électrons (ESCA) [1] peuvent perturber de façon sensible les surfaces de solides. Nous avons en particulier montré que l'oxyde Co_3O_4, irradié sous vide, est réduit en surface en CoO [2]. Le but de cette Note est de préciser l'évolution superficielle de MoO_3 sous l'effet de l'irradiation X et du chauffage sous vide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le spectromètre utilisé est de type « A.E.I. ES 200 B ». Les conditions expérimentales ont été précédemment décrites [3], en particulier le vide

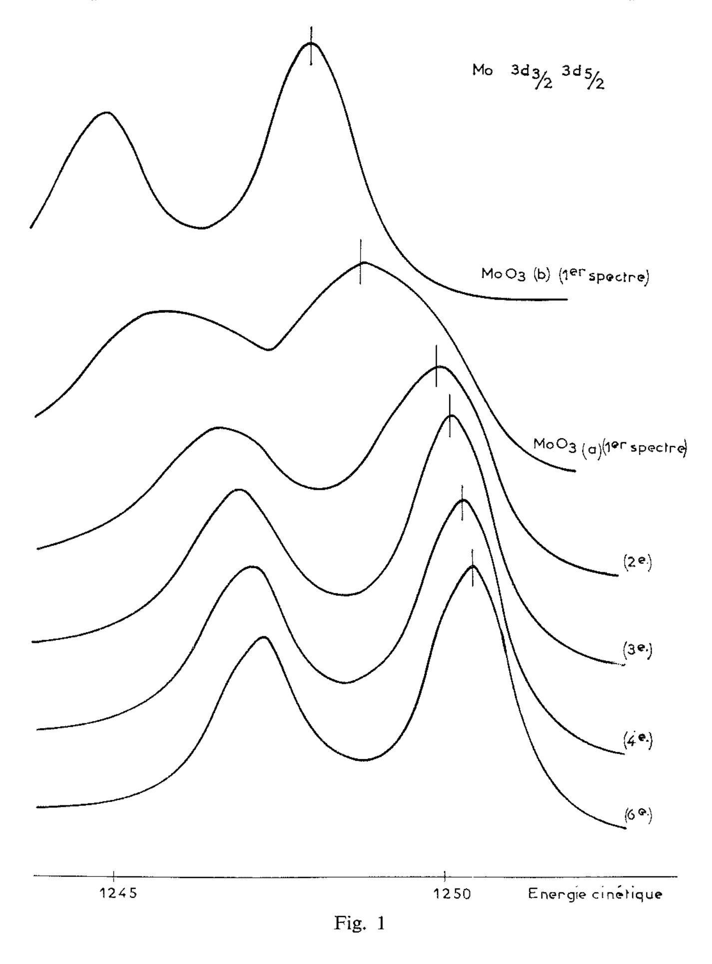


Fig. 1

est de l'ordre de 10^{-8} Torr au niveau de l'échantillon. Plusieurs échantillons ont été testés :

MoO_3 (*a*) : MoO_3 commercial (« Prolabo R. P. ») sans traitement préalable;

MoO_3 (*b*) : MoO_3 stabilisé par un traitement thermique à 500°C pendant 16 h sous oxygène;

MoO_3 (*c*) : MoO_3 réduit à 400°C sous hydrogène pendant 16 h; on a dès lors affaire à un mélange MoO_3-MoO_2;

MoO_3 (*d*) - MoO_3 déposé sur alumine (8 % en poids de molybdène) dont la préparation a été décrite par ailleurs [4].

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — *Effet de l'irradiation par rayons* X (1 486,6 eV). — Lors du premier balayage du spectre ESCA, les énergies cinétiques des électrons 1 *s* de l'oxygène, 1 *s* du carbone et 3 $d_{3/2}$, 3 $d_{5/2}$ du molybdène sont indépendantes du temps de séjour de

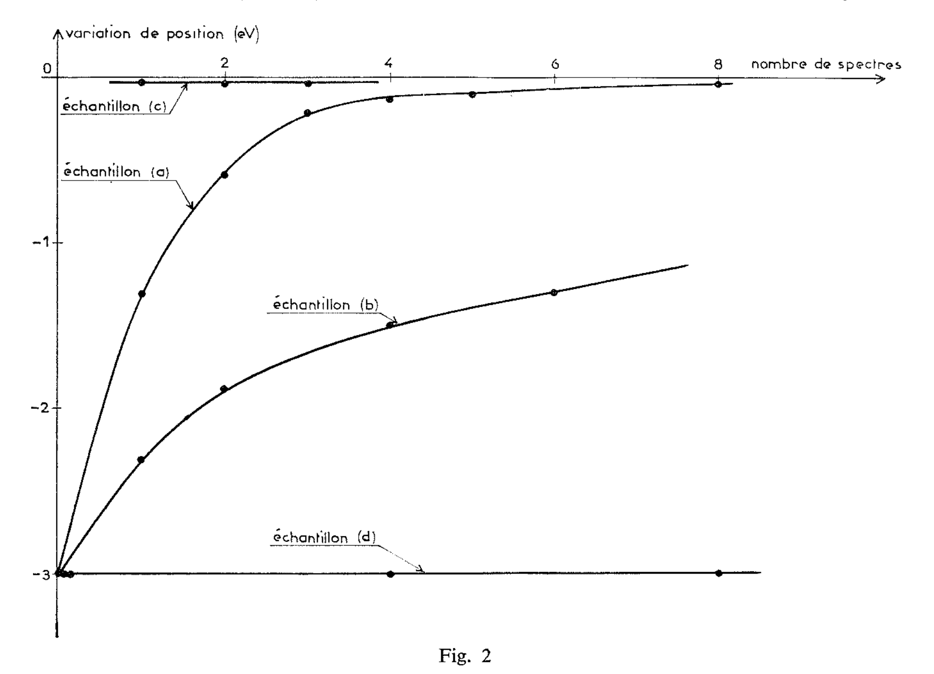


Fig. 2

l'échantillon sous vide à température ambiante et ceci quel que soit l'échantillon considéré. Par contre, sous irradiation continue, on constate une évolution des spectres des échantillons (*a*) et (*b*) en fonction du temps (*fig.* 1) : toutes les raies précédemment citées apparaissent pour des énergies cinétiques supérieures (ce phénomène se traduit d'abord par une déformation de la raie puis par un déplacement effectif). La figure 2 présente, en fonction des balayages successifs, dont la durée d'enregistrement est de 4 mn 30 s, cette variation de position par rapport à celle de l'échantillon (*a*) lorsque l'évolution est terminée.

Ce phénomène peut être interprété en tenant compte de l'effet de charge produit dans le solide par l'irradiation. L'oxyde MoO_3 stœchiométrique est un isolant [5]. L'effet de charge est alors maximal et tout à fait semblable à celui observé sur alumine : c'est le cas lors du premier balayage. Mais la structure de MoO_3, sous l'influence du rayonnement X, évolue avec formation de lacunes d'oxygène [6], ce qui modifie fortement la conductivité superficielle. Ceci est confirmé par le changement de coloration de l'échantillon qui passe

du blanc-jaune au bleu. Ce phénomène entraîne une diminution progressive de l'effet de charge qui, sur l'échantillon (*a*), devient pratiquement nul puisqu'il est semblable à celui observé sur de très bons conducteurs (MoO_2 ou métal). La stabilisation préalable sous oxygène [échantillon (*b*)] ralentit sans l'annuler ce phénomène, soit que la structure

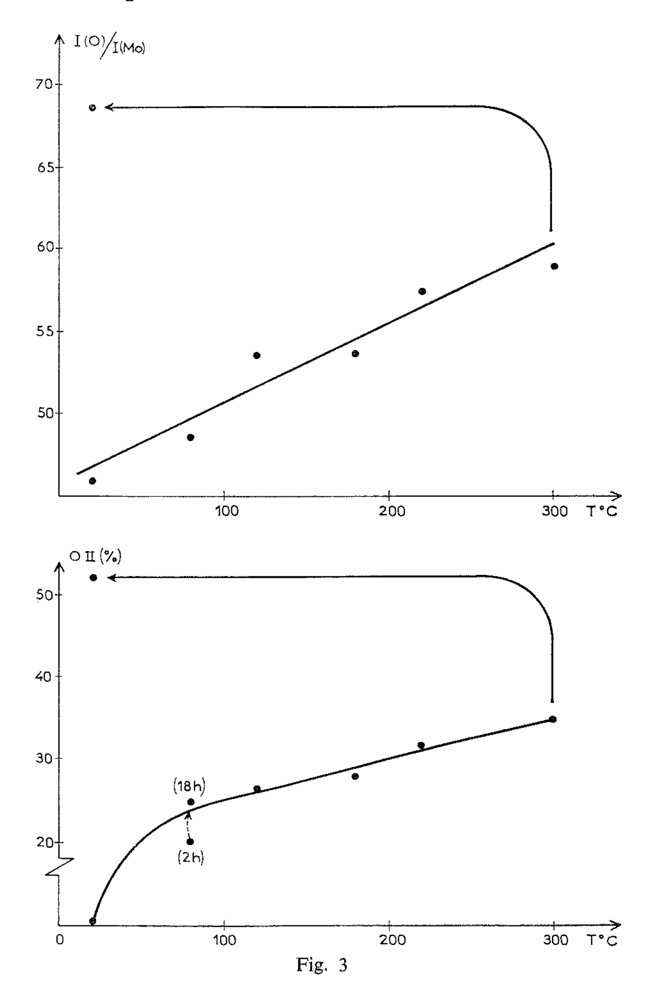


Fig. 3

superficielle soit mieux ordonnée et la formation de lacunes plus difficile, soit que les espèces réductrices présentes en surface ou dans le solide avant stabilisation favorisent la formation de lacunes. Il est à signaler que si cette évolution du solide est sensible sur le plan effet de charge, elle n'altère en rien la forme ni la position des raies par rapport à une référence donnée (le carbone de contamination par exemple).

Effet de chauffage de l'échantillon dans la chambre de mesure E.S.C.A. — A température ambiante, la raie 1 *s* de l'oxygène appelée O_I se situe à une énergie de liaison de 531,4 ± 0,2 eV. Dès 80-100°C apparaît une seconde raie O_{II} sont l'énergie de liaison est égale à 533,2 ± 0,2 eV. La figure 3 représente d'une part le pourcentage de l'espèce O_{II}

par rapport à l'oxygène total, d'autre part le rapport I (0)/I (Mo) entre l'oxygène total et le molybdène (doublet 3 $d_{3/2}$ et 3 $d_{5/2}$). On constate que l'apparition de l'espèce O_{II} coïncide avec un enrichissement important de la surface en oxygène par rapport au molybdène. Parallèlement à cette évolution, le doublet du molybdène se modifie et on observe la présence d'une nouvelle espèce dont l'énergie de liaison (niveau 3 $d_{5/2}$) est égale à 231,8 ± 0,2 eV séparée de 1,5 eV de l'espèce présente initialement 233,3 ± 0,2 eV. Cette nouvelle espèce correspond à une réduction de Mo^{VI} à l'état de Mo^{V} ou de MoO_3 à l'état de MoO_x avec $2 < x < 3$ ([7]).

A première vue, il semble contradictoire d'observer une réduction avec enrichissement de la surface en oxygène. En fait, la deuxième espèce oxygène est extrêmement peu chargée ([8]), elle provient de la réduction de MoO_3 et doit diffuser vers la surface avant de se désorber. Dans ce cas particulier, la vitesse de désorption semble nettement inférieure à la vitesse de diffusion, ce qui entraîne une accumulation de cette espèce oxygène en surface. Ceci est confirmé lorsqu'on abaisse brusquement la température, la désorption est bloquée alors que la diffusion, qui est moins fortement activée, continue et le rapport I (0)/I (Mo) augmente (*fig.* 3).

Dans les conditions présentes, nous n'avons pas pu obtenir l'oxyde MoO_2, ceci malgré une réduction importante. L'oxyde MoO_3 peut donc donner des structures intermédiaires MoO_x ($2 < x < 3$) relativement stables avec des couches superficielles dont la composition est très variable en fonction de la température et du temps de traitement.

En conclusion, cette Note montre la difficulté de caractérisation d'une surface. La présence en faible quantité de lacunes d'oxygène ne modifie pas les spectres de raies. Dans le cas de solides initialement isolants, ce phénomène peut toutefois se traduire par une modification de l'effet de charge. Une réduction entraîne la présence de diverses espèces oxygène dont certaines restent dissoutes dans le réseau et peuvent modifier fortement la réactivité de la surface vis-à-vis des processus catalytiques.

(*) Séance du 19 janvier 1976.

([1]) B. L. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling et K. Siegbahn, *Uppsala University Institute of Physics*, Report UUIP 638, Mars 1970.

([2]) J. Grimblot, A. D'Huydser, J. P. Bonnelle et J. P. Beaufils, *J. Electron Spectrosc.*, 6, 1975, p. 71.

([3]) J. P. Bonnelle, J. Grimblot et A. D'Huysser, *J. Electron Spectrosc.*, 7, 1975, p. 151.

([4]) J. Grimblot, J. Pommery et J. P. Beaufils, *J. Less Common Metals*, 36, 1974, p. 381.

([5]) H. M. Naguib et R. Kelly, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 1972, p. 1751.

([6]) J. Haber, A. Marczweski, J. Sotch et L. Ungier, 5e *Colloque franco-polonais sur la Catalyse*, Torun, septembre 1975.

([7]) K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy et N. Winograd, *J. Electron Spectrosc.*, 5, 1974, p. 351.

([8]) K. S. Kim et N. Winograd, *Surf. Sci.*, 43, 1974, p. 625. T. Robert, M. Bartel et G. Offergeld, *Surf. Sci.*, 33, 1972, p. 123.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Surfaces,
Équipe de Recherches associée au C.N.R.S.,
Bât. C 3,
Université des Sciences et Techniques de Lille I,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation de l'acide formique sur électrodes monocristallines d'or.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin**, M. **Claude Lamy** et Mme **Suzanne Maximovitch**, transmise par M. Georges Champetier.

On montre expérimentalement que la cinétique d'oxydation de l'acide formique dépend de l'orientation cristallographique de l'électrode d'or sur laquelle elle a lieu. Les coefficients de transfert sont déterminés en milieux acide et neutre.

L'oxydation de l'acide formique en milieu acide ou neutre sur électrodes d'or polycristallines (fil ou sphère d'or) a déjà fait l'objet de quelques études [(1), (2), (3)], qui montrent l'importance de l'étape d'adsorption et des espèces adsorbées dans l'écriture du mécanisme réactionnel. Par ailleurs, certaines propriétés électrochimiques des électrodes d'or monocristallines dépendent fortement de l'orientation cristallographique de la face au contact de la solution; ceci a été publié pour la structure de l'interface or-électrolyte aqueux [(4), (5)] et pour les réactions superficielles d'oxydation et de réduction électrochimiques [(6), (7)] de l'or.

L'objet de cette Note est de mettre en évidence l'influence de l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode d'or, sur la cinétique d'oxydation de l'acide formique en milieu aqueux acide ou neutre.

Les trois plans d'indices de Miller simples (100), (110) et (111), ainsi que le plan (221) appartenant à la zone $[1\bar{1}0]$ ont été étudiés (voir *fig.* 1).

Les monocristaux, préparés et montés dans un support étanche (5), ont subi un polissage électrolytique et un rinçage abondant avant chaque essai. Ils ont été plongés en solutions préalablement désaérées par un courant d'argon U. Les solutions 0, 1 M en acide formique ont été préparées comme précédemment (2) à partir, soit de solutions 0,5 M H_2SO_4, soit de solutions 0,5 M Na_2SO_4 (en ajustant le pH à 5,0). La température a été maintenue à 80 $\pm$ 0,2°C à l'aide d'un thermostat à circulation et d'une cellule à double paroi.

Le potentiel imposé à l'électrode varie linéairement avec le temps (8 à 80 mV/s). Il est repéré par rapport à une électrode à sulfate mercureux (E.S.M.). Les courbes intensité-potentiel I (E) sont enregistrées au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation, lorsqu'elles ont atteint leurs valeurs stationnaires. La solution est agitée, afin d'éviter que le transport des espèces actives en solution ne limite la cinétique réactionnelle.

Avant chaque essai l'état superficiel du monocristal d'or et la pureté de la solution ont été contrôlés en comparant les courbes I (E) en milieu support seul à des résultats précédemment obtenus (6).

Les courbes en milieu acide (H_2SO_4 0,5 M) (*fig.* 1) montrent un effet important de l'orientation cristallographique de la face utilisée sur la cinétique d'oxydation de l'acide formique. Tout d'abord, la forme des courbes I (E) est assez différente d'un plan à un autre; notamment il apparaît, vers 200 mV (E.S.M.), un palier très marqué pour la face (111), qui est indépendant de la vitesse d'agitation de la solution et varie peu avec la vitesse de balayage. Pour le plan (221) on observe une cassure vers 300 mV (E.S.M.); tandis que pour (100) et (110) on n'observe pas d'accidents notables jusqu'à 600 mV. Les courbes

de tous les plans présentent un maximum de courant entre 700 et 900 mV, c'est-à-dire à des potentiels où l'oxydation de la surface d'or et celle de l'acide formique se produisent simultanément. Les résultats expérimentaux concernant la sphère d'or [2] sont donnés à titre comparatif.

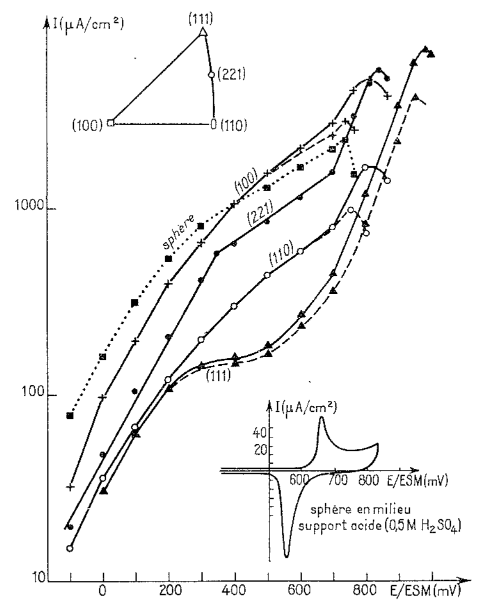


Fig. 1. — Variation de log I en fonction du potentiel E pour différents plans cristallographiques d'une électrode d'or et pour une sphère. Solution : HCOOH 0,1 M; H_2SO_4 0,5 M. Vitesse de balayage : 80 mV/s ———; 8 mV/s — — — —. Courbe I (E) en électrolyte support seul pour une sphère d'or.

A pH = 5,0, les différences de comportement des quatre plans étudiés sont beaucoup moins marquées (*fig.* 2) : morphologie similaire des courbes, densités de courant voisines pour (100), (111) et (221). Les densités de courant atteignent 18 mA/cm^2 au palier de diffusion de l'espèce formique. Pour le plan (110) les courbes ont un aspect particulier, semblable à celui observé en milieu acide, avec des densités de courant beaucoup plus faibles; le comportement de la sphère d'or s'en rapproche.

Les coefficients de transfert expérimentaux α ont été déterminés en analysant les caractéristiques, soit sous la forme $\log I = f(E)$, soit sous la forme $\log (I/I_l - I) = f(E)$:

— en milieu H_2SO_4 0,5 M les valeurs de α données (tableau) sont celles qui correspondent à la première partie des courbes, c'est-à-dire avant 200 mV, potentiel auquel on observe soit un palier, soit une cassure. Pour les plans (110) et (100), α diminue régulièrement quand le potentiel augmente, une valeur moyenne a donc été prise.

— en milieu de pH = 5,0 les valeurs sont données pour l'ensemble des courbes (tableau).

TABLEAU

Électrode d'or	(100)	(110)	(111)	(221)	Sphère
α à pH acide.......	0,21	0,22	0,5	0,2	0,4
α à pH = 5,0.......	0,4	0,2	0,5	0,5	0,4

Les différences observées entre les résultats obtenus dans ces deux milieux confirment les observations faites sur les sphères [(2), (3)] : les mécanismes réactionnels diffèrent dans ces deux milieux. On observe cependant des écarts notables, principalement en milieu acide, entre les comportements de ces plans.

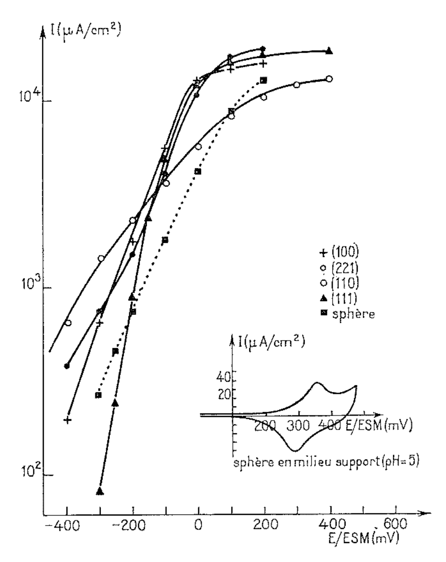


Fig. 2. — Variation de log I en fonction du potentiel E pour différents plans cristallographiques d'une électrode d'or et pour une sphère. Solution : HCOOH 0,1 M; Na_2SO_4 0,5 M à pH = 5,0. Vitesse de balayage 80 mV/s. Courbe I (E) en électrolyte support seul pour une sphère d'or.

A un pH inférieur au pK de l'acide formique (pK ~ 3,8) les résultats du plan (111) diffèrent nettement de ceux des autres plans, ce qu'on pourrait rapprocher des propriétés d'adsorption de cette surface. En effet, le palier ne dépend pas de la diffusion en solution des espèces. On aurait deux domaines de potentiels : l'un où la surface serait libre de toute adsorption ionique, l'oxydation de l'acide formique n'est alors pas gênée; l'autre où il y a un taux de recouvrement élevé en ions adsorbés à la surface, la courbe I (E) présente alors un palier. Pour les autres plans ces taux de recouvrement seraient atteints à des potentiels plus anodiques, auxquels l'oxydation de la surface a lieu simultanément, si bien qu'il n'y a pas de palier.

A un pH supérieur au pK de l'acide formique, l'oxydation débute à des potentiels au moins 500 mV plus cathodiques. La cinétique de la réaction n'est donc pas inhibée par les autres phénomènes, bien que l'oxydation de la surface ait lieu, pour ce pH, à un potentiel plus cathodique de 250 mV.

Les résultats qui sont obtenus avec des électrodes monocristallines apparaissent plus reproductibles que ceux qui correspondent à une sphère polycristalline. Les mécanismes qui ont été proposés dans les publications [(2), (3)], rendant compte des résultats relatifs à une telle électrode, semblent être en bon accord avec les résultats relatés ci-dessus.

(*) Séance du 5 janvier 1976.

(1) A. Capon et R. Parsons, *J. Elect. Chem.*, 44, 1973, p. 239, et 45, 1973, p. 205.
(2) G. Crepy, C. Lamy et S. Maximovitch, *J. Elect. Chem.*, 54, 1974, p. 161.
(3) S. Maximovitch, *J. Elect. Chem.* (à paraître).
(4) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(5) A. Hamelin et J. P. Bellier, *J. Elect. Chem.*, 41, 1973, p. 179.
(6) M. Sotto, *Thèse*, Paris, 1975.
(7) A. Hamelin et M. Sotto, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 609.

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Croissance de films d'oxyde au cours de la polarisation anodique d'alliages nickel-silicium en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Gérard Blondeau, Michel Froelicher, Michel Froment**, Mmes **Anne Hugot-Le Goff** et **Colette Vignaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

On étudie les films d'oxyde formés sur des alliages nickel-silicium polarisés anodiquement en solution sulfurique, par diffraction électronique et ESCA. On montre, en effet que, dans la région transpassive, la croissance du film peut se poursuivre jusqu'à plusieurs milliers d'angströms, en relation avec la perturbation du réseau cristallin de l'oxyde NiO par incorporation de silicium.

L'addition de quelques pour-cent de silicium à un acier inoxydable ou au nickel modifie complètement le comportement de ceux-ci vis-à-vis de la corrosion intergranulaire. Polarisés anodiquement en solution sulfurique 2 N, ils présentent une forte corrosion intergranulaire lorsque la teneur en silicium est voisine de 1 %. Au-delà de 2 % en silicium, il y a inversion de ce comportement et les alliages présentent au contraire une attaque aux joints de grains un peu plus faible que les matériaux purs [(1), (2)].

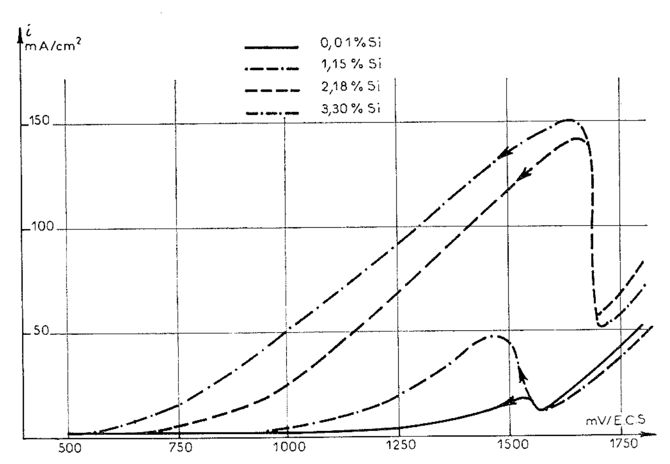


Fig. 1. — Courbes courant-tension potentiocinétiques obtenues sur les alliages Ni-Si. H_2SO_4, 2 N, $t = 25°$ C

La présence du silicium entraîne par ailleurs une forte augmentation du courant de dissolution dès le début de la transpassivité; la figure 1 présente les courbes courant-tension potentiocinétiques (tracé retour), en solution sulfurique 2 N et à 25°C, pour trois nuances d'alliages contenant respectivement : 1,15, 2,18 et 3,30 % de silicium, ainsi que pour du nickel (0,01 % de silicium) ayant servi à préparer les alliages. Au début de la région transpassive, les électrodes se recouvrent de films d'épaisseur notable. Ce phénomène se manifeste dès que le courant anodique s'élève au-delà de la faible valeur qui caractérise l'état passif, et dure jusqu'à ce que ce courant atteigne une valeur de l'ordre de 10 mA/cm². La présence de ces films entraîne l'apparition de couleurs d'interférence, ce qui a permis à certains auteurs d'en déceler récemment l'existence (3); le but de cette Note est l'identification chimique et structurale de ces films; nous avons également cherché à en préciser le domaine d'existence, ainsi que l'évolution en épaisseur à l'intérieur de ce domaine.

La détermination de l'épaisseur des films se fait au moyen d'une méthode précédemment décrite [4]; on dissout le film sur une partie de l'électrode et on évalue l'épaisseur à partir de la dénivellation ainsi créée, en enregistrant le profil au moyen d'un palpeur mécanique, puis en en mesurant la hauteur par interférométrie différentielle à deux ondes polarisées après évaporation sur l'électrode d'une mince couche d'or-paladium.

Nous avons ainsi constaté que les films présentent une épaisseur élevée dans un domaine de température s'étendant entre 10 et 25°C; nous avons fixé à 18°C la température pour toutes les études ultérieures. La figure 2 donne, en fonction de la tension anodique, l'épaisseur des films formés sur les trois nuances d'alliage.

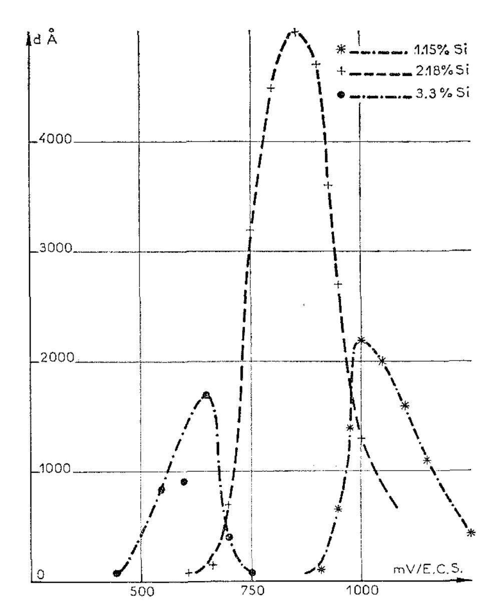


Fig. 2. — Épaisseur des films formés sur des alliages Ni-Si en début de transpassivité. H_2SO_4, 2 N, $t = 18°C$.

Les valeurs portées sur la figure 2 correspondent à des maintiens anodiques de 10 mn. On peut alors considérer que la croissance du film est terminée; un maintien plus long n'entraîne plus d'augmentation d'épaisseur, mais s'accompagne d'attaque aux joints de grains et par conséquent de détérioration du film.

L'identification de la nature des films a été faite par diffraction électronique en réflexion, ainsi qu'en transmission par oxydation d'alliages amincis électrolytiquement avant traitement anodique. Pour toute la gamme de tension, où se forment les films épais, et pour les trois nuances d'alliage, on met en évidence l'existence de NiO c. f. c. de paramètre 4,16 Å. La présence d'anneaux de diffraction relativement larges montre cependant que cet oxyde doit être composé de petits cristallites, assez mal organisés; d'ailleurs nous avons trouvé, en mesurant la densité des films, des valeurs qui sont environ moitié de celle de NiO stœchiométrique : on est donc en présence d'une structure poreuse.

Pour préciser la composition du film, nous avons enregistré les spectres des éléments : nickel, oxygène et silicium au moyen d'un ESCA « AEI 200 » du groupement régional de

mesures physiques. Dans tous les cas, les énergies de liaison sont constantes, et leurs valeurs sont de 855,4 eV pour Ni 2 $p_{3/2}$, de 102,3 eV pour Si 2 *p*, et de 531,7 eV pour O 1 *s*. La couche superficielle atteinte par la mesure ESCA est donc formée d'oxyde non stœchiométrique avec un excès d'oxygène ([5]), ce qui est logique et le silicium en surface a un état de valence compris entre Si^{2+} (101,6 eV) et Si^{4+} (103,2 eV).

La surface du pic 2 *p* du silicium est évaluée et corrigée de l'effet d'appareil pour nous permettre une estimation de la quantité de silicium dans les couches externes. Les résultats sont portés sur la figure 3 : un minimum de concentration superficielle de silicium se place

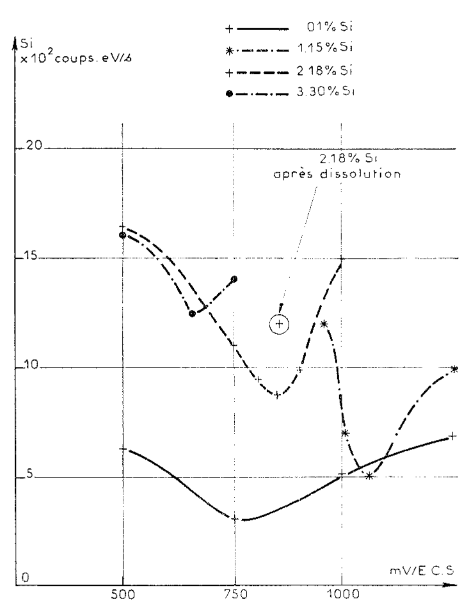


Fig. 3. — Teneur superficielle en silicium évaluée à partir de mesures ESCA dans les films formés sur les alliages Ni-Si. H_2SO_4, 2 N, t = 18°C.

exactement pour le maximum d'épaisseur des films. Nous n'avons pas utilisé de décapage ionique, de manière à ne pas modifier l'état d'oxydation des films. Pour obtenir cependant une information sur la teneur en silicium des couches internes nous avons dissous par voie chimique le film formé à 800 mV/ECS sur l'alliage à 2,18 % de silicium, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 1 000 Å environ d'oxyde. On constate sur la figure 3 que la concentration en silicium dans la couche interne est nettement plus élevée que dans la couche externe : les études en cours permettront de savoir s'il y a une variation continue de la teneur en silicium dans le film ou si celui-ci est organisé en deux couches distinctes.

La présence du silicium dans les films épais se traduit par une modification notable des indices optiques des films, mesurés à partir de la méthode développée dans ([6]), par rapport aux indices de NiO massif. Les premiers résultats montrent la présence d'une forte bande d'absorption au voisinage de 2 eV, parfaitement étrangère à NiO. Le rôle du silicium dans la croissance de ces films épais peut s'expliquer par la perturbation du réseau cristallin de l'oxyde. Lorsque la dissolution du métal devient notable, à la fin de la passivité, les nombreux ions silicium se trouvant à l'interface métal-oxyde sont générateurs de défauts

dans NiO normalement présent en passivité; ils favorisent ainsi la formation de chemins de diffusion préférentielle pour les ions et permettent à la croissance du film de se poursuivre sur de nombreuses couches.

Un parallèle évident s'impose entre ces films formés en début de transpassivité sur les alliages Ni-Si, en solution sulfurique normale, et ceux que nous avons étudié précédemment (6) sur le nickel pur dans la zone de passivité pour des concentrations en acide sulfurique comprises entre 10 et 18 N : composition (NiO imparfait), porosité, gamme d'épaisseurs. Dans ce cas, on peut supposer que ce sont les ions sulfate présents en grand nombre à l'interface oxyde-électrolyte qui perturbent la cristallisation de NiO.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) A. Desestret, I. Epelboin, M. Froment et P. Guiraldenq, *Corrosion Sci.*, 8, 1968, p. 225.
(2) L. Beaunier et M. Froment, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 91.
(3) G. Enterlein et H. G. Feller, *Z. Metallkde*, 66, 1975, p. 612.
(4) G. Blondeau, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 795.
(5) K. S. Kim et N. Winograd, *Surf. Sci.*, 43, 1974, p. 625.
(6) G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *Physica Stat. Sol.*, (*a*), 26, 1974, p. 181.

Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S.,
« Physique des Liquides et Électrochimie »,
associé à l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du soufre dissous sur la résistivité résiduelle du cuivre.* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy** et Mme **Françoise Cabané-Brouty**, présentée par M. Georges Chaudron.

La résistivité résiduelle d'alliages homogènes Cu-S, de concentration comprise entre 0 et 125.10^{-4} at % de soufre, est déterminée à 4,2 K. De la droite donnant l'accroissement $\Delta\rho_S$ de la résistivité résiduelle en fonction de la concentration en soufre, on déduit le coefficient d'influence du soufre soit $8{,}7 \pm 0{,}1$ μΩ cm/at %. Cette valeur est en bon accord avec la règle de Norbury Linde.

Dans la bibliographie, on trouve un grand nombre de valeurs des coefficients d'influence (ou résistivité intrinsèque) d'élément dissous dans le cuivre ([1]). Dans la plupart des cas, il s'agit d'éléments ayant une solubilité limite supérieure à 0,5 at %, ce qui permet de négliger, *a priori*, l'influence des impuretés résiduelles du métal utilisé. Pour des impuretés

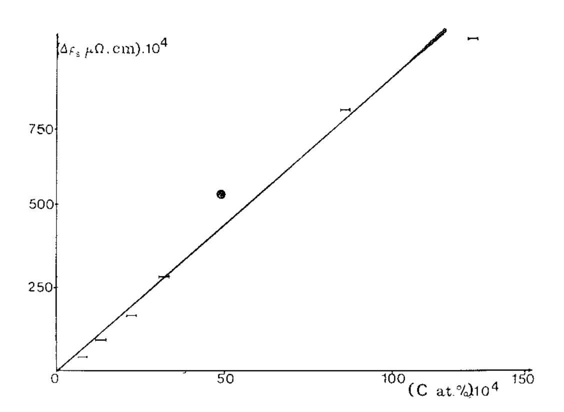


Fig. 1. — Variation de la résistivité résiduelle $\Delta\rho_S$ avec la concentration en soufre : (⊢) mesures effectuées sur des alliages préparés en présence de mélanges H_2-H_2S; (●) mesure effectuée sur un alliage préparé en présence de Cu_2S.

très peu solubles ($\ll 0{,}5$ at %), il est nécessaire, pour pouvoir négliger cette influence, d'utiliser un matériau de haute pureté et de contrôler par une méthode appropriée l'homogénéité et la concentration du soluté introduit en très faible concentration dans le métal. De plus, il est indispensable d'effectuer les mesures de résistivité à basse température pour déterminer avec précision la résistivité résiduelle due au soluté. Ces difficultés expliquent le peu de données ([2]) concernant l'influence du soufre, — dont la solubilité maximale est de l'ordre de 2.10^{-2} at % — sur la résistivité du cuivre.

Disposant de cuivre de pureté nominale 99,999 % bien connu ([3]) et d'une méthode éprouvée pour introduire de très faibles quantités de soufre dans un métal, en évitant la formation de sulfure superficiel ([4]), il nous a paru intéressant de faire une étude systématique des variations de résistivités résiduelles de fils polycristallins, en fonction de la concentration en soufre.

La résistivité résiduelle correspondant à la résistivité électrique à 4,2 K ($\rho_{4,2K}$) est déduite du rapport ρ_{He} des mesures des résistances (R) aux deux températures de 4,2 et 294 K, effectuées sur le fil de cuivre étudié (longueur ~ 10 cm, diamètre 0,1 cm) :

$$\rho_{He} = \frac{R_{4,2\,K}}{R_{294\,K}} = \frac{\rho_{4,2\,K}}{\rho_{294\,K}}.$$

Le terme $\rho_{4,2\,K}$ est sensible uniquement aux impuretés (donc aux traces de soufre éventuellement introduites dans le cuivre), tandis que le terme $\rho_{294\,K}$ représente essentiellement

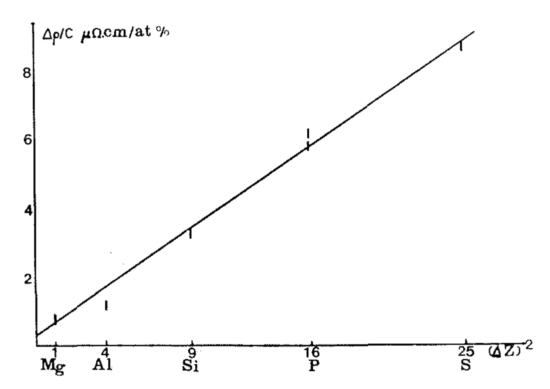


Fig. 2. — Vérification de la règle de Norbury-Linde, pour les éléments de la période du soufre.

la contribution de l'agitation thermique sur la résistivité (appelée $\rho^i_{294\,K}$ = résistivité idéale à 294 K). Selon la règle de Mathiessen, on peut écrire

$$\rho_{294\,K} = \rho_{4,2\,K} + \rho^i_{294\,K}$$

on voit donc que pour des fils de plus en plus chargés en soufre, le terme $\rho_{294\,K}$ ne reste pas constant, aussi a-t-on intérêt à rapporter la valeur $\rho_{4,2\,K}$ à celle de $\rho^i_{294\,K}$, qui est indépendante de la pureté et qui vaut 1,676 μΩ cm. Ce rapport s'exprime en fonction du rapport expérimental ρ_{He} par la relation

$$\frac{\rho_{4,2\,K}}{\rho^i_{294\,K}} = \frac{\rho_{He}}{1-\rho_{He}}$$

d'où l'on peut donc tirer la valeur de la résistivité résiduelle $\rho_{4,2\,K}$. Notre étude a donc consisté à suivre l'accroissement $\Delta\rho_S$ de la résistivité résiduelle en fonction de la concentration C (at %) du soufre introduit en solution solide dans le cuivre et à déduire de la courbe $\Delta\rho_S = f(C)$ le coefficient d'influence du soufre sur la résistivité résiduelle du cuivre $\Delta\rho_S/C$ (μΩ cm/at %).

Avant l'introduction de soufre, les mesures sont faites sur les fils nettoyés, puis recuits à 500°C sous une pression de 10^{-5} Torr pendant un temps suffisant pour que la recristallisation s'effectue. Dans ces conditions, les rapports ρ_{He} sont généralement voisins de 5.10^{-4}, valeurs compatibles avec la pureté annoncée [3]. Les échantillons sont ensuite chauffés en présence de mélanges H_2-H_2S, de composition connue et constante

pendant toute la durée du traitement, suivant une technique décrite par ailleurs (4); nos résultats antérieurs concernant la solubilité et la diffusion du soufre dans le cuivre nous permettent de connaître pour chaque température, d'une part la solubilité en fonction de la composition du mélange H_2-H_2S, d'autre part la durée de traitement nécessaire pour que la concentration au centre du fil soit au moins égale à 90 % de cette solubilité (5). A la fin de ce traitement, les échantillons sont refroidis brusquement, afin de maintenir l'état de haute température; cette façon d'opérer, qui a l'avantage d'éviter la précipitation du sulfure Cu_2S au cours du refroidissement, présente par ailleurs l'inconvénient de maintenir un excès de défauts ponctuels et d'hydrogène dissous; c'est pourquoi, il est indispensable de réaliser à chaque température un essai témoin en présence d'hydrogène pur.

Après ces traitements, la résistivité $\rho'_{4,2\,K}$ de chacun des fils est de nouveau déterminée; les variations de résistivité $\Delta\rho = \rho'_{4,2\,K} - \rho_{4,2\,K}$ rendent compte non seulement du soufre introduit mais aussi des défauts ponctuels, de l'hydrogène dissous en excès et d'une contamination éventuelle par le tube laboratoire (tableau). En effet, nous avons remarqué sur

TABLEAU

Conditions expérimentales de préparation des différents alliages Cu-S *et mesures de résistivité résiduelle à* 4,2 K

	Mélanges H_2S-H_2									Cu_2S	
	800°C 3 j			900°C 5j			1000°C 0,75j			6 j	900°C 5j
C at% .10^4	0	7,6	12,4	0	22	32	0	86	124	0	49
$\Delta\rho$ μΩ.cm .10^4	53,9	98,0	147,4	131,4	298,8	410,7	208,5	984	1193	30	556
$\Delta\rho_S$ μΩ.cm .10^4	0	44,1	93,5	0	167,4	279,3	0	775,5	984,5	0	526

les fils témoins que $\Delta\rho_0$ est toujours nettement plus élevé que ce que nous pourrions attribuer, d'après la littérature, à l'hydrogène dissous [(6), (7)] et aux défauts ponctuels (7) en excès : une partie de l'accroissement de résistivité est probablement due à une contamination par le tube laboratoire en silice; à haute température, l'oxyde SiO, volatil, peut se former en présence d'hydrogène et se déposer à la surface des échantillons. Nous avons donc déterminé la valeur $\Delta\rho_S$ associée à la seule présence du soufre en déduisant de $\Delta\rho$ l'accroissement $\Delta\rho_0$ mesuré pour le témoin traité à la même température (tableau). Pour légitimer ce calcul, nous avons vérifié que l'impureté introduite n'interagit pas avec le soufre, en préparant un alliage Cu-S, par diffusion à partir d'une couche superficielle de Cu_2S, dans une ampoule scellée sous une pression de 5.10^{-5} Torr; un témoin recuit dans des conditions analogues présente un faible accroissement de résistivité et la valeur de $\Delta\rho_S$ ainsi obtenue est en accord avec celles déterminées pour les échantillons traités en présence d'hydrogène.

Les variations $\Delta\rho_S$ de la résistivité du cuivre en fonction de la concentration C_S at % en soufre sont représentées sur la figure 1. Cette courbe est assimilable à une droite passant par l'origine, dont la pente de $8,7 \pm 0,1$ μΩ cm/at % S définit le coefficient d'influence du soufre sur la résistivité; l'écart à cette droite observé pour une concentration de $1,24.10^{-2}$ at % ne permet pas d'affirmer que la loi de Mathiessen n'est pas suivie pour ces concentrations : cet écart peut être dû à une trempe insuffisamment efficace, quand on travaille à haute température, à des concentrations relativement importantes.

Sur la figure 2, nous avons porté les variations de la résistivité intrinsèque $\Delta\rho/C$ relative aux éléments de la même periode que le soufre (1), en fonction de la différence, entre solvant et soluté, du nombre d'électrons périphériques (ΔZ); en accord avec la règle de Norbury Linde, la courbe $\Delta\rho/C = f(\Delta Z)^2$ est une droite : la valeur élevée de $\Delta\rho_S/C$ peut donc s'expliquer par la différence importante entre les structures électroniques du cuivre et du soufre.

Hess et Pawlek (2) avaient donné une valeur approchée $\Delta\rho_S/C = 9{,}2 \pm 0{,}7$ µΩ cm/at % en effectuant des mesures à la température ordinaire sur deux alliages Cu-S. La valeur que nous avons déterminée a l'avantage d'être nettement plus précise, du fait qu'elle repose sur des mesures effectuées à basse température sur une série d'alliages de composition variable; de plus, l'utilisation de témoins nous a permis de nous affranchir de toute contamination qui conduirait à des valeurs anormalement élevées de la résistivité intrinsèque du soufre.

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) J. Le Hericy, *Le cuivre* [*tome* III des *Monographies sur les métaux de haute pureté*, publiées sous la direction de G. Chaudron (à paraître, Masson, Paris, 1976)].
(2) E. G. Hess et F. Pawlek, *Z. Metallkde*, 50, n° 2, 1959, p. 57.
(3) J. Le Hericy, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 129.
(4) F. Moya, G. R. Moya-Gontier, F. Cabane-Bronty et J. Oudar, *Acta Met.*, 19, 1971, p. 1189.
(5) F. Moya et F. Cabane-Brouty, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1543.
(6) W. Eichenauer et A. Pebler, *Z. Metallkde*, 61, 1957, p. 359; R. B. MacLellan, *J. Phys. Chem Solids*, 34, 1973, p. 1137.
(7) P. Lucasson, A. Lucasson, C. Budin et F. Denayrou, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 508.

Centre d'Études de Chimie Métallurgique (C.N.R.S.),
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine*
et
Laboratoire de Métallurgie,
Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

MÉTALLURGIE. — *Influence du frottement sur la passivité de l'acier inoxydable* 18.10 *au contact d'un milieu aqueux oxydant.* Note (*) de Mme **Dominique Boutard**, MM. **Jacques Chêne**, **Jacques Galland**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, membre de l'Académie.

Le comportement de l'acier inoxydable, de type 18.10, a été étudié dans l'acide sulfurique normal par l'établissement de courbes de polarisation potentiocinétiques en cours de frottement. Pour les différentes valeurs du paramètre vitesse des frotteurs, c'est-à-dire différentes caractéristiques de dépassivation, la partie des courbes correspondant en corrosion simple au palier de passivité fait l'objet d'une analyse particulière. Ceci permet la définition d'un potentiel critique pour lequel la cinétique de retour à la passivité semble la plus rapide.

Le caractère inoxydable de certains aciers, tel que l'alliage étudié, est principalement dû à la possibilité pour le métal de donner naissance superficiellement à une couche d'oxydes protecteurs. Sa destruction, par un moyen mécanique ou autre, entraîne une reprise de la corrosion jusqu'à ce que l'acier ait reformé cette couche (1).

Ainsi, outre son existence même, il apparaît que la cinétique de régénération de la couche passive est importante en ce qui concerne la superposition du frottement à la corrosion.

1. CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Nous utilisons, comme échantillon, un acier austénitique dont la composition est la suivante (exprimée en pour-cent) :

C : 0,028, Ni : 9,70, Cr : 18,3, Mn : 1,78, S : 0,019, P : 0,220, Mo : 0,33.

Les états superficiels initiaux sont uniformisés grâce à un polissage mécanique.

1.1. *Appareillage mis en œuvre.* — Il est principalement composé d'un tribomètre apte à travailler en milieu aqueux. La surface de la piste, ou échantillon, a la forme d'un anneau circulaire plan sur lequel viennent s'appuyer les frotteurs, en alumine frittée afin d'être électrochimiquement inertes (2).

Les courbes de polarisation sont obtenues grâce à un montage classique à trois électrodes :

— l'électrode de référence est une électrode de ($Hg/HgSO_4/K_2SO_4$) évitant ainsi toute pollution du milieu par les ions chlorure (elle présente un potentiel de + 670 mV par rapport à l'électrode standard à hydrogène);

— l'électrode de travail est constituée par la surface métallique soumise au frottement, son potentiel exprimé en mV/ESS étant repéré par rapport à la précédente;

— la contre-électrode de platine présente une aire d'environ 10 cm^2.

1.2. *Conditions de frottement.* — Le tribomètre nous permet d'imposer deux paramètres du frottement :

— la pression moyenne de contact des surfaces antagonistes;

— la vitesse de déplacement des frotteurs, la piste étant immobile.

De ces deux paramètres, le second semble avoir une influence prépondérante. Nous avons alors effectué tous nos essais en appliquant une pression moyenne de contact constante et égale à $2{,}5\ N \times mm^{-2}$.

La vitesse des frotteurs, par contre, varie de 1,7 à $50\ mm.s^{-1}$ ce qui représente toute la gamme actuellement permise par le tribomètre.

1.3. *Conditions de polarisation.* — Pour chaque valeur du paramètre vitesse, nous avons établi, à la température ambiante, les courbes de polarisation entre — 900 et + 1 200 mV/ESS la vitesse de balayage étant de 100 mV/mn.

Ce domaine de potentiel déborde largement celui de la passivité du métal, qui nous intéresse essentiellement, mais il nous permet d'avoir une idée générale de l'évolution globale de la courbe de polarisation avec la vitesse des frotteurs.

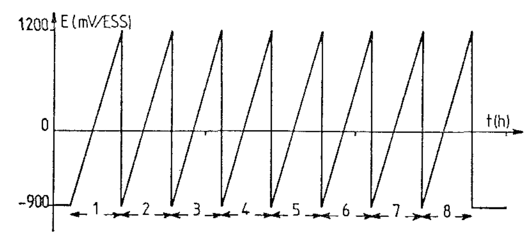


Fig. 1. — Variation du potentiel en fonction du temps pour une valeur donnée du paramètre vitesse.

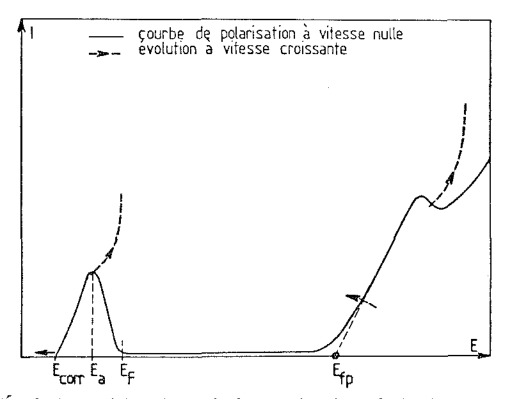


Fig. 2. — Évolution schématique de la courbe de polarisation avec la vitesse.

Pour chaque valeur de cette dernière, nous avons établi huit courbes de polarisation successives (*fig.* 1). Mis à part le premier cycle, pour lequel nous constatons une anomalie due au maintien initial de l'échantillon à un potentiel légèrement cathodique, il n'existe pas de dérive entre le cycle 2 et le cycle 8 des courbes de polarisation. Ainsi les résultats présentés ultérieurement sont les valeurs moyennes calculées sur les sept derniers cycles.

2. Évolution globale des courbes de polarisation. Définition du domaine de pseudo-passivité. — Quel que soit le potentiel envisagé, l'intensité du courant croît avec la vitesse des frotteurs.

2.1. *Remarques sur l'évolution globale des courbes.* — Nous utiliserons pour plus de commodité, les potentiels caractéristiques définis sur la courbe de polarisation de l'acier à vitesse nulle (*fig.* 2).

Ces potentiels subissent une évolution, indiquée schématiquement sur cette même figure. Le potentiel d'activité E_a comme celui de corrosion E_{corr} semblent suivre une loi de la forme

$$E_i = E_{oi} + A_i \exp(-\alpha_i/v).$$

Cependant, si le premier de ces deux potentiels est croissant avec la vitesse (A > 0), le second est décroissant (A < 0).

La valeur limite E_0 du potentiel de corrosion est de — 840 mV/ESS ce qui correspond au potentiel instantané pris par l'acier récemment poli dans l'acide sulfurique normal.

Le potentiel E_{corr} correspond toujours à une intensité globale nulle, c'est-à-dire que les réactions électrochimiques anodique et cathodique donnent naissance à des courants

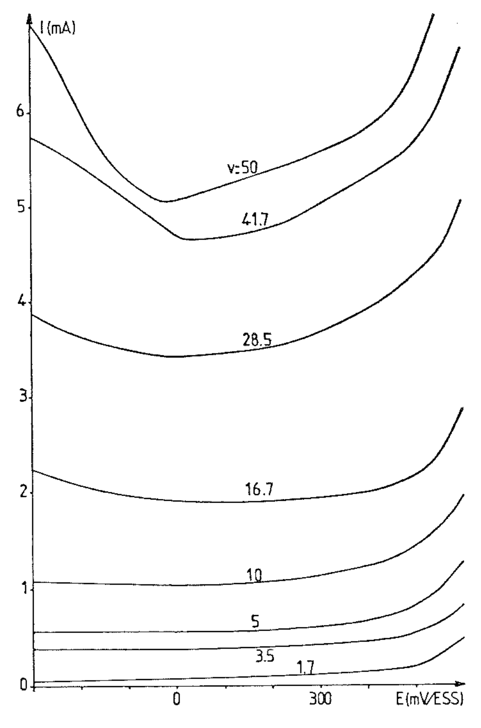


Fig. 3. — Courbes de polarisation potentiocinétiques dans le domaine (— 300, + 600 mV/ESS) pour quelques valeurs du paramètre vitesse.

élémentaires opposés. Dans ces conditions de potentiel, les mécanismes les plus probables font intervenir deux phénomènes d'adsorption concurrentiels

1° $Fe + H^+ + e^- \rightarrow (FeH)_{ads}$ pour la réaction cathodique;

2° $Fe + OH^- \rightarrow (Fe\,OH)_{ads} + e^-$ pour la réaction anodique [(3), (4)].

La seconde réaction, qui conduit à la dissolution anodique du fer, doit être privilégiée (5). Ceci entraîne alors, lorsque le temps de restauration de la couche adsorbée diminue, c'est-à-dire lorsque la vitesse augmente, une accélération du processus anodique. De ce fait, pour que la somme des deux courants élémentaires reste nulle, le potentiel E_{corr} tend vers une valeur plus cathodique. Cependant, cette décroissance reste limitée car elle entraîne consécutivement un accroissement du processus cathodique; la valeur limite correspond alors au potentiel instantané du métal nu, récemment poli, dans le milieu considéré.

Le pic d'activité présente une forme plus complexe dans la mesure où, avec le frottement, il devient double. Le pic principal correspond à un potentiel dont la valeur limite est voisine de — 300 mV/ESS tandis que le pic secondaire, se développant avec la vitesse, se situe à un potentiel tendant vers — 600 mV/ESS. Ce phénomène important demande des essais complémentaires avant que nous puissions le préciser.

2.2. *Définition du domaine de pseudo-passivité.* — Sur les courbes de polarisation en cours de frottement, il est difficile d'observer l'équivalent du potentiel de Flade (E_F).

La branche, située au delà de la pseudo-passivité, qui peut être confondue en première approximation avec la droite des moindres carrés calculée à partir des points expérimentaux des cycles 2 à 8, pivote autour de son point d'intersection avec la droite $i = 0$, la pente

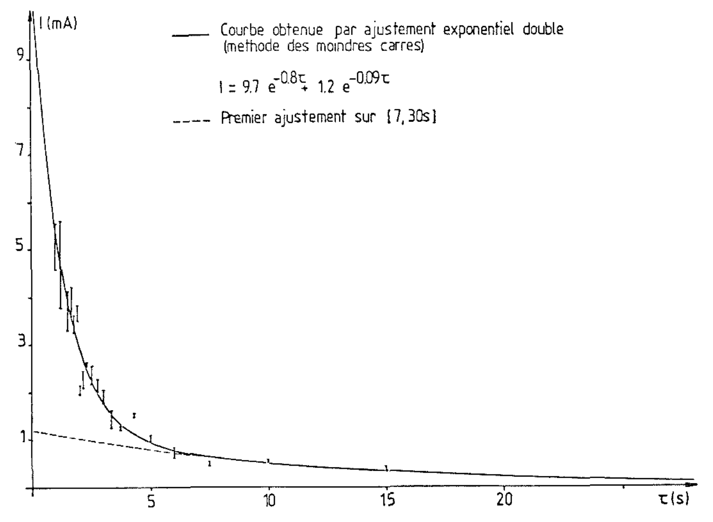


Fig. 4. — Évolution du courant i_{ps} avec le temps τ.

croissant avec la vitesse. Ainsi le potentiel de fin de pseudo-passivité ne varie pratiquement pas et reste voisin de 500 mV/ESS.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons donc plus particulièrement au domaine de potentiel allant de — 300 à + 600 mV/ESS.

3. Études des courbes de polarisation sur le domaine [— 300, + 600 mV/ESS]. — 3.1. *Analyse des courbes expérimentales : définition de* E_{ps}. — Nous donnons sur la figure 3 les courbes de polarisation pour un certain nombre de vitesses des frotteurs (la valeur du paramètre v, exprimé en $mm.s^{-1}$, est indiquée en regard de chaque courbe).

Pour de faibles valeurs de la vitesse, jusqu'à 5 $mm.s^{-1}$, la passivité se traduit par une chute assez brusque du courant, pour un potentiel inférieur à — 300 mV/ESS, suivie d'un palier à intensité relativement constante.

Lorsque la vitesse augmente, nous voyons apparaître puis s'accentuer un minimum du courant pour un potentiel voisin de 0 mV/ESS. Il semblerait donc que la cinétique de retour à la passivité dépend du potentiel auquel est soumis l'échantillon.

Ceci nous amène à définir un potentiel de « pseudo-passivité » E_{ps} qui, dans le cas particulier de l'acier 18.10, se situe aux environs de 0 mV/ESS. Ce potentiel constitue, au point de vue corrosion, la position optimale car l'intensité y est minimale ce qui peut être associé à la cinétique la plus favorable de retour à la pseudo-passivité.

3.2. *Évolution du courant minimal* i_{ps}. — Nous étudions cette valeur du courant en fonction du temps τ séparant deux passages successifs des frotteurs en un point donné.

Dans ces conditions (*fig.* 4), nous pouvons constater que le courant i_{ps} suit une loi du type indiqué sur cette figure. Elle met en évidence un phénomène en deux étapes :

— une étape rapide que nous sommes tentés d'associer au premier terme de la somme, n'ayant qu'une action protectrice très limitée d'où une prédominance de ce terme pour les temps τ faibles où le courant croît très rapidement;

— une étape beaucoup plus lente qui correspondrait à la formation d'une couche plus protectrice nécessitant une période d'incubation d'au moins quelques secondes.

Le premier terme serait alors caractéristique d'un phénomène d'adsorption en relation avec les processus de dissolution anodique ([3]) tandis que le second ferait intervenir les réactions de passivité proprement dite ([6]).

4. CONCLUSIONS. — La vitesse des frotteurs apparaît comme le paramètre prépondérant dans le comportement de l'acier inoxydable en frottement-corrosion. D'une façon générale, le courant augmente avec ce paramètre du frottement quel que soit le potentiel.

Par ailleurs, nous pouvons signaler le rôle important des processus d'adsorption sur les valeurs des potentiels caractéristiques aussi bien que sur les évolutions des courants.

Enfin, nous avons pu définir pour l'acier étudié des conditions optimales de polarisation pour lesquelles la régénération de la pseudo-passivité de l'alliage est la plus complète et la plus rapide.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

([1]) J. PAGETTI et P. BOY, 5e *Congrès de Corrosion*, n° 63, septembre 1973.
([2]) D. BOUTARD, J. CHENE et J. GALLAND, *Métaux-Corrosion. Ind.*, 594, février 1975, p. 56-60.
([3]) J. O'BOCKRIS, D. DRAZIC et A. R. DESPIC, *Elec. Acta*, 4, 1961, p. 325.
([4]) J. O'BOCKRIS, *Modern Aspects of Electrochimistry*, Butterworths-London, 3, 1964.
([5]) P. MOREL, *Thèse Doctorat*, Paris, mai 1968.
([6]) I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et M. KEDDAM, *Corr. Science*, 15, 1975, p. 155-171.

Institut de Physique et Métallurgie,
École centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation du méthacrylonitrile sur la séquence isoprénique de copolymères ABA poly (styrène-b-isoprène).* Note (*) de MM. **Gilbert Tritscher** et **Guy Meyer**, présentée par M. Georges Champetier.

Par voie radicalaire, nous avons fait réagir du méthacrylonitrile sur des copolymères ABA poly (styrène-*b*-isoprène). Nous avons ainsi pu fixer un certain nombre de motifs β-cyanopropyle sur la séquence centrale élastomère. Le mode opératoire choisi permet d'éviter la formation d'homopolymère et de gel.

Dans le cadre de nos recherches sur les propriétés adhésives de copolymères séquencés du type ABA poly (styrène-*b*-isoprène) ou SIS, nous avons cherché à augmenter la polarité de tels composés en faisant réagir sur les sites adéquats de la séquence élastomère de petites molécules comme l'anhydride maléique (1) et le N-méthylmaléimide (2). L'augmentation de polarité qui en résulte confère en effet une adhérence accrue sur des substrats eux-mêmes polaires.

Nous avons étudié récemment, dans le même but, la réaction de modification d'un SIS par du méthacrylonitrile (MAN), en présence de donneurs de radicaux. Dans ce cas, il s'agit d'un monomère qui est donc susceptible, contrairement aux molécules précédemment utilisées, de conduire à des greffons, ou à l'homopolymère par initiation directe ou transfert.

Nous avons effectué tous nos essais à une concentration globale (SIS + MAN) de 5 % dans un solvant non polaire. La concentration en donneur de radicaux est en général de 1 % par rapport au poids de SIS engagé. L'initiateur, en solution dans le même solvant, est ajouté de façon continue à partir de l'établissement du reflux. La durée de la réaction est variable. Dans aucun des cas étudiés, nous n'avons observé de formation de gel.

Modification du SIS 336. — Pour ce copolymère la masse moyenne en nombre de la séquence polystyrène est de 32 000; celle de la séquence polyisoprène de 31 500. Ces valeurs donnent un taux en élastomère de 49,6 %.

On effectue la réaction dans un ballon à trois cols coiffés respectivement d'un réfrigérant, d'une ampoule à coulée graduée et d'un système à robinets permettant d'établir dans l'appareillage le vide ou une atmosphère d'azote. Ce ballon plonge dans un bain d'huile agitée, dont la température est réglée par un thermomètre à contact. On purge l'ensemble de l'installation, puis on introduit, sous légère surpression d'azote, 53 ml de solution benzénique de SIS 336 et 2,5 g de MAN. L'ensemble est diluée dans 117 ml de benzène, soit une concentration globale de 5 %. Dans l'ampoule à coulée, on a préparé une solution de 50 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 15 ml de benzène.

On chauffe alors lentement à ébullition (80°C) et dès que le reflux est établi, on fait couler goutte à goutte la solution d'initiateur. Le reflux est maintenu pendant six heures. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers.

On précipite les produits de la réaction par le méthanol, ce qui élimine le MAN n'ayant pas réagi. Le précipité est séché sous vide et conservé ensuite à l'abri de l'air et de la lumière.

Contrairement au SIS, le polyméthacrylonitrile (PMAN) est insoluble dans l'éther. Dans la mesure où de l'homopolymère s'est vraiment formé, nous avons là un moyen de le détecter et de l'éliminer.

Sur le produit ainsi débarrassé de toute trace de MAN monomère ou homopolymère nous avons ensuite effectué une analyse par spectroscopie Infrarouge. La bande d'absorption caractéristique de $C-C-C\equiv N$ à 8,1 μ, indique la présence de MAN effectivement fixé sur le SIS ([3]).

D'autre part, la détermination de l'azote par dosage élémentaire permet d'accéder à la valeur « *m* », nombre de motifs MAN pour cent motifs isopréniques :

$$m = \frac{136.(\%N)}{14-0{,}67.(\%N)},$$

où (% N), pourcentage d'azote déterminé par analyse élémentaire;

Nous avons toujours recherché des taux de modification faibles, afin de ne pas altérer les propriétés d'élastomère des copolymères SIS. Dès lors, les résultats de l'analyse élémentaire, et par conséquent les valeurs de « *m* », sont entachées d'une erreur non négligeable. Nous avons évalué les limites de cette erreur en calculant Δm :

$$\Delta m = \frac{0{,}3}{(\%N)} + \frac{0{,}201}{14-0{,}67(\%N)}.$$

La méthode de calcul de « *m* » et de Δm a été exposée en détail par ailleurs ([2]).

RÉSULTATS. — Nous avons regroupé les principaux résultats obtenus avec le SIS 336 dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

Conditions expérimentales Temps (h)	(*a*)	(*b*)			(*c*)			(*d*)		
	% N	% N	*m*	$m \pm \Delta m$	% N	*m*	$m \pm \Delta m$	% N	*m*	$m \pm \Delta m$
0,5	0	–	–	–	–	–	–	0,27	2,6	0-5,5
1	0	–	–	–	–	–	–	0,30	3,0	0-6
2	0	–	–	–	–	–	–	0,43	4,2	1-7
3	0	–	–	–	–	–	–	0,32	3,2	0-6
4	0,08	–	–	–	–	–	–	0,40	4,0	1-7
5	0,07	–	–	–	–	–	–	0,29	2,9	0-6
6	0,03	0,24	2,4	0-5	0,41	4,1	1-7	0,52	5,1	2-8

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES :

Colonne (*a*) : solvant benzène, 1 % AIBN.
Colonne (*b*) : solvant benzène, 1 % peroxyde de benzoyle.
Colonne (*c*) : solvant toluène, 1 % peroxyde de benzoyle.
Colonne (*d*) : solvant toluène, 9 % peroxyde de benzoyle.

Vu les faibles valeurs de « *m* » visées, il n'est guère possible de préciser si les motifs β-cyanopropyle sont dispersés statistiquement le long de la chaîne ou s'ils se présentent au contraire sous la forme de greffons plus ou moins longs. En tout état de cause, les propriétés de solubilité du SIS avant et après modification sont identiques, de même que leurs diagrammes de chromatographie par perméation de gel.

Lorsque la réaction a été effectuée en milieu benzénique, et quel que soit l'initiateur, il ne se forme pas d'homopolyméthacrylonitrile. Par contre, on en trouve toujours une certaine proportion lorsqu'on utilise le peroxyde de benzoyle dans le toluène.

Même après six heures de reflux, nous n'avons pas observé de fixation avec l'AIBN, les très faibles valeurs d'analyse trouvées n'étant guère significatives.

Avec le peroxyde de benzoyle, la réaction a lieu; elle est plus importante dans le toluène que dans le benzène. En maintenant la durée du reflux à 6 h, mais en augmentant la quantité de peroxyde, nous n'atteignons pas des rendements beaucoup plus élevés.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — L'α,α'azoisobutyronitrile (AIBN) met tout particulièrement en évidence l'effet que la stabilité du radical produit exerce sur la réactivité d'une substance. L'AIBN a une demi-vie de 1,3 h à 80°C et se décompose à vitesse à peu près égale dans le benzène et le toluène. La décomposition de ce catalyseur « azo » conduit à la formation de radicaux libres susceptibles de disparaître soit par recombinaison (effet de cage appréciable), soit dans une faible mesure par disproportionnement. Mais ils sont, par suite de leur stabilité, incapables d'arracher un hydrogène labile à un motif isoprénique d'un copolymère SIS et d'initier la polymérisation du MAN dans nos conditions expérimentales.

Le peroxyde de benzoyle diffère très nettement de l'AIBN; par exemple, sa vitesse de décomposition dépend fortement du solvant. Au cours de la réaction de modification du SIS 336 nous avons pu optimiser le mode opératoire soit vers une formation préférentielle de PMAN libre, soit vers un greffage du SIS. La polymérisation du MAN peut être due soit à l'initiation par le peroxyde, soit aux réactions de transfert au monomère. Dans le cas d'un greffage on peut proposer le schéma réactionnel suivant :

$$\mathrm{SIS{-}H} + \mathrm{C_6H_5{-}COO^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{\dot{S}IS} + \mathrm{C_6H_5COOH} \quad \text{ou} \quad \mathrm{C_6H_5COO{-}\dot{S}IS{-}H},$$

$$\mathrm{\dot{S}IS} \quad \text{ou} \quad \mathrm{C_6H_5COO{-}\dot{S}IS{-}H} + \mathrm{CH_2{=}C(CN){-}CH_3}$$

$$\rightarrow \mathrm{SIS{-}CH_2{-}\overset{\bullet}{C}(CH_3)(CN)} \ (1^{\bullet}) \quad \text{ou} \quad \mathrm{C_6H_5COO{-}SIS(H){-}CH_2{-}\overset{\bullet}{C}(CH_3)(CN)} \ (2^{\bullet})$$

Les radicaux (1˙) et (2˙) présentent une certaine analogie avec le radical de l'AIBN, ce qui exclut l'arrachement d'un hydrogène labile à une autre molécule SIS et de plus l'addition d'un motif de MAN est également fortement compromise. On comprend donc aisément l'obtention d'un faible taux de modification même lorsque la charge en peroxyde de benzoyle croît.

En conclusion il est donc possible de fixer du méthacrylonitrile sur la séquence élastomère SIS sans qu'il y ait formation de gel ni d'homopolymère. Les conditions opératoires que nous avons étudiées permettent de limiter le taux de modification à des valeurs ne dépassant pas 5 %.

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) G. Meyer, J. M. Widmaier et J. M. Toussaint, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 286.
(2) J. Tarnat et G. Meyer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1699.
(3) K. Yamerada, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1233.

École d'Application des Hauts Polymères,
4, *rue Boussingault,*
67000 *Strasbourg.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude des spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire à haut champ de la médifoxamine. Applications aux relations structure-activité.*

Note (*) de MM. **Jacques Barbe, Jean-Pierre Galy** et **Gérard Mille**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'interprétation des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire à 250 MHz de la médifoxamine est en accord avec les conclusions d'une précédente étude diélectrique et spectroscopique ultraviolette de cette substance dont on peut, en conséquence, expliquer l'origine de la polybiovalence en se référant au modèle conformationnel antérieurement décrit chez les phénothiazines-N substituées.

Dans une Note précédente (1) il a été montré que la mesure du moment dipolaire de la médifoxamine ou LG 152 et l'interprétation de son spectre ultraviolet étaient compatibles avec le modèle conformationnel que nous préconisons [(2) à (5)] pour expliquer l'origine de la polyvalence pharmacologique. Il s'est cependant avéré utile de compléter nos connaissances sur cette substance par l'étude de ses spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

1. SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE. — On trouvera dans le tableau I les principales caractéristiques spectrales du LG 152 en surfusion à température ambiante, son point de fusion non corrigé étant, en effet, de (30,4 ± 0,1)°C. Pour ce travail on a utilisé un spectrophotomètre « Perkin Elmer 337 ». C'est le groupe de bandes d'absorption correspondant à la vibration de valence, γ C—C, du noyau aromatique substitué qui retiendra ici plus particulièrement notre attention. On observera tout d'abord son déplacement bathochrome au regard des valeurs habituelles propres au benzène-substitué, déplacement, d'ailleurs, tout à fait prévisible compte tenu de l'électronégativité élevée du substituant. On notera

TABLEAU I

Fréquences d'absorption (cm^{-1})	Attributions	Fréquences d'absorption (cm^{-1})	Attributions
620 f (*).....	δ C—C	1 240 i.........	ν Aryl—O—C asymétrique
685 ti........	Φ C—H du benzène	1 310 f.........	δ CH_2 w
	monosubstitué	1 360 f........	δ C—H de O—CH—O
746 ti........	γ C—H du benzène	1 380 f........	δ CH_3 symétrique
	monosubstitué	1 450 m.......	
795 f........	δ C—H de O—CH—O	1 495 ti........	γ C—C du benzène
985 i.........	δ C—H du benzène	1 590 i.........	monosubstitué
1 005 i.........	Vibrations	1 600 ti........	
	du noyau aromatique	2 760 m.......	Absorptions spécifiques
1 025 i.........	ν C—N de la trialkylamine	2 815 m.......	de $N(CH_3)_2$
1 035 i.........	δ C—H du benzène	2 845 f........	ν CH_2 symétrique
1 075 m.......	ν Aryl—O—C symétrique	2 935 m.......	ν CH_2 asymétrique
1 100 m.......	ν Alkyl—O—C asymétrique	2 960 f........	ν CH_3 asymétrique
1 170 f........	δ C—H du benzène	3 030 f........	
1 185 i.........	ν C—N de la trialkylamine	3 060 f........	ν C—H du benzène
1 210 ti.......	δ C—H du benzène et γ CH_3	3 090 tf........	

(*) Abréviations : tf, très faible; f, faible; m, moyen; i, intense; ti, très intense.

ensuite la nette séparation existant entre les bandes situées à 1 600 et 1 590 cm^{-1} en remarquant que cette séparation persiste sur les spectres des solutions dioxanniques et dichloréthaniques du composé. Ce dédoublement de la bande fondamentale doublement dégénérée E_{2g} du benzène est, au même titre que l'augmentation de l'intensité de la bande située à 1 590 cm^{-1}, le signe d'une conjuguaison π-p dont l'existence est conforme à nos résultats antérieurs.

Pour apprécier la fraction molaire présentant la conjuguaison ainsi mise en évidence on a mesuré comparativement les intensités intégrées des bandes situées vers 1 600, 1 590 et 1 490 cm^{-1} sur les spectres enregistrés à la température ambiante des solutions tétrachloréthyléniques de LG 152, d'anisole et de diméthyl-2.6 anisole. Ces résultats, obtenus avec un spectrophotomètre « Perkin Elmer 225 » du Centre de Spectroscopie infrarouge (professeur J. Chouteau), sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Intensités intégrées, A, (en $mol^{-1}.l.cm^{-2}$) *des bandes* γ C—C *des composés étudiés en solution de concentration* c (en $mol.l^{-1}$) *observées sur une épaisseur* l (en microns) *aux fréquences* ν (en cm^{-1})

Composés	ν	A	c	l
LG 152	1 588 + 1 598	33 770	5,6	202
	1 492	43 494		
Anisole	1 589 + 1 602	20 693	10,0	202
	1 497	17 921		
Diméthyl-2.6 anisole	1 592 + 1 603	2 172	7,95	505
	1 478	13 874		

Si on considère que la bande située vers 1 490 cm^{-1} est normalement d'intensité élevée dans les composés aromatiques et qu'elle ne subit que des variations négligeables en cas de conjuguaison [6], on peut corriger les valeurs de A en A' de telle sorte que l'intensité intégrée de la bande considérée soit la même quel que soit le composé. On écrira, dès lors, en considérant le massif formé par les bandes situées vers 1 600 et 1 590 cm^{-1} dans le LG 152, A'_0, l'anisole, A'_1, et le diméthyl-2,6 anisole, A'_2 :

$$A'_0 = 2(A'_1\, y_1 + A'_2\, y_2)$$

ce qui, après résolution numérique, donne $y_1 = 0{,}23$ et $y_2 = 0{,}77$.

2. SPECTROPHOTOMÉTRIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — Cette étude a été réalisée sur l'appareil « Caméca 250 MHz » du Comité interuniversitaire de liaison et d'accès aux méthodes physiques pour l'Analyse chimique. On a opéré entre —50 et + 40°C sur des solutions à 20 p. cent de LG 152 dans $(CD_3)_2CO$ additionnées de $(CH_3)_4$ Si comme référence interne. Les résultats concernant la chaîne latérale de la molécule sont rapportés dans le tableau III.

Les valeurs numériques de ^3J sont en accord avec une conformation de type *tg*. Cependant, comme tous les conformères étudiés sont de ce type, ce seront plutôt les variations de δ qui pourront servir à mettre en évidence une éventuelle multiplicité conformationnelle. C'est ainsi que les effets simultanément paramagnétique et diamagnétique respectivement

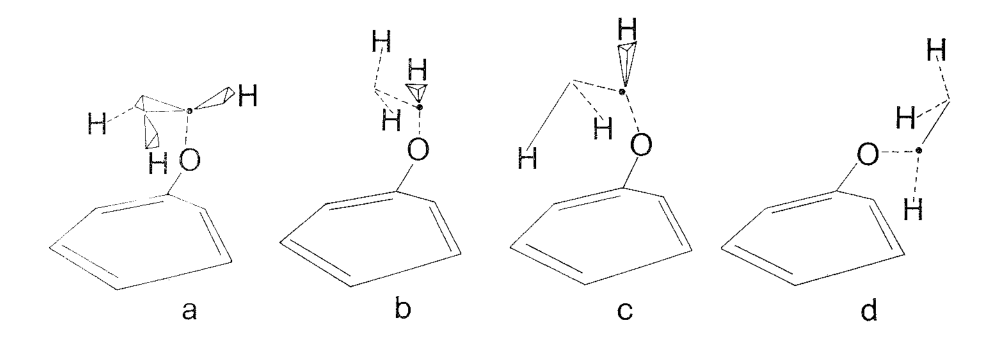
TABLEAU III

Déplacements chimiques, δ (en parties par million) *multiplicité du signal* (*) *et constante de couplage entre protons voisins*, ^{3}J (en hertz) *pour les protons de la chaîne du* LG 152 *étudié aux températures t* (en degrés Celsius)

	δ des protons des groupements			
t	N $(CH_3)_2$	CH_2	CH	^{3}J
40............	2,30 s	2,81 d	5,96 t	5
22............	2,30 s	2,80 d	5,98 t	5
−20............	2,29 s	2,79 d	6,02 t	5
−40............	2,30 s	2,78 d	6,07 t	5
−50............	2,29 s	2,77 d	6,09 t	5

(*) Abréviations : singulet, s; doublet, d; triplet, t.

observés sur les protons des groupements CH et CH_2 s'accordent avec la progressive prépondérance du fragment conformationnel *a* au détriment des fragments *b*, *c*, et *d* qui sont tous rapportés ci-dessous.



On notera, par ailleurs, avec intérêt, qu'il apparaît à basse température des épaulements sur le triplet ce qui laisse effectivement augurer d'un mélange conformationnel où, d'après ce qui vient d'être dit, prédomine la conformation *a*.

En conclusion, on relève tout d'abord la concordance dans les résultats de l'étude physico-chimique du LG 152. On doit remarquer, de plus, que ces résultats restent valables que l'on opère sur des solutions de concentrations variables, ce qui a été fait en spectrophotométrie infrarouge où le domaine étudié s'étendait de 4.10^{-4} à 6.10^{-2} mol.l^{-1}, ou que l'on opère dans des milieux de constantes diélectriques différentes comme cela fût fait en spectrophotométrie ultraviolette. Il ressort en outre de ce travail que la conformation dite « sympathoactive » paraît supporter l'activité antidépressive dont elle serait la condition nécessaire sinon suffisante. Enfin, et ce n'est pas le moins intéressant, les structures dans l'espace du LG 152 comparées à celles des phénothiazines laissent à penser que, pour ces dernières, le cycle aromatique supportant l'activité antihistaminique n'est pas le même que celui qui, en général substitué en 2, participe aux activités sédative, sympatholytique ou antisérotonine.

(*) Séance du 12 janvier 1976.

(1) J. Barbe et A. Blanc, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 299.
(2) J. Barbe, *Relations structure-activité*, Edifor, Paris, 1974, p. 188.
(3) J. Barbe, A. Blanc et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1071.
(4) J. Barbe et A. Blanc, *Ibid.*, 282, série C, 1976, p. 117.
(5) J. Barbe et A. Blanc, *Ibid.*, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 383.
(6) M. Avram et Gh. D. Mateescu, *La spectroscopie infrarouge*, Dunod, Paris, 1970, p. 306.

J. B. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 04;

J.-P. G. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences et Techniques,
rue Henri-Poincaré,
13013 *Marseille;*

G. M. :
Centre de Spectroscopie infrarouge,
Faculté des Sciences et Techniques,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et isomérisation d'aroyl-3 hydroxy-4 naphto (2.3-b) furannes.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès** et Mme **Pierrette Coiffin,** présentée par M. Henri Normant.

En présence d'hydrocarbures aromatiques et de chlorure d'aluminium, les benzyl-2 dichlorocarbonyl-3.4 furannes sont cyclisés à chaud en aroyl-3 hydroxy-4 naphto (2.3-*b*) furannes. Ces cétophénols sont oxydés en aroyl-3 naphto (2.3-*b*) furannediones-4.9 et isomérisés en aroyl-3 naphto (1.2-*b*) furannes par la diéthylamine.

Appliquée à l'hydroxy-14 one-13, benzo (4.5) cyclohepta (1.2-*b*) naphto (2.3-*d*) furanne, cette réaction conduit à un nouveau système hétérocyclique : le benzo (4.5) cyclohepta (1.2-*b*) naphto (1.2-*d*) furanne.

Des recherches antérieures ont montré que le benzyl-2 dichlorocarbonyl-3.4 furanne (**1**, R_1 = H) est cyclisé en chlorure d'acide phénol **2** par réaction de Friedel et Crafts ($AlCl_3$, S_2C) (1). En vue d'accéder à des aroyl-3 hydroxy-4 naphto (2.3-*b*) furannes **3**, nous avons opposé les composés **1** (R_1 = H ou CH_3) au benzène et au toluène (R_2 = H ou CH_3), les deux hydrocarbures jouant à la fois le rôle de réactif et de solvant.

Dans le cas le plus simple ($R_1 = R_2$ = H) et à 20°, la réaction s'arrête au dérivé **2**; le cétophénol correspondant **3** se forme à ébullition du benzène. Ces faits indiquent que la cyclisation en dérivé **2** précède l'acylation intermoléculaire en cétophénol **3**, bien que le benzène soit utilisé en excès. Par la suite tous les composés **3** ont été obtenus en opérant au bain-marie bouillant.

Les cétophénols **3** sont des solides jaunes. Leurs spectres infrarouge et de RMN (2) mettent en évidence la chélation du carbonyle : ν OH large entre 3 200 et 2 700 cm^{-1}, ν CO faible vers 1 645 cm^{-1}, δH (OH) entre 10,9 et $11,50.10^{-6}$. Cette chélation est supprimée par acétylation dans le dérivé **4**. Par oxydation chromique, on obtient facilement les cétoquinones **5**. L'acétylation réductrice de la cétoquinone **5** ($R_1 = R_2$ = H) par le couple zinc-anhydride acétique porte sur le groupement quinonique et conduit au cétodiester **6**. La dégradation de ce même composé **5** par une solution aqueuse de soude n'évolue pas selon la voie décrite par R. G. Rice (3) et M. F. Sartori (4) pour l'homologue méthylé en position 2 ($R_1 = CH_3$, R_2 = H). En effet, après acidification, on isole la cétoquinone **7** et non pas l'aldéhyde-quinone **8**. L'intermédiaire résultant de l'ouverture du cycle furannique subit donc la coupure alcaline du groupe formyle au lieu de celle du groupe benzoyle.

Nous avons tenté d'appliquer aux cétophénols **3** la réaction d'ouverture des acyl-3 benzo (*b*) furannes par les amines (5) : en milieu ammoniacal il y a passage réversible de la cétone **9** à l'énaminocétone hydroxylée **10**.

Opposés à la diéthylamine, puis à l'eau ou à une solution aqueuse d'acide acétique, les composés **3** sont isomérisés en aroyl-3 hydroxy-4 naphto (1.2-*b*) furannes **13**. La réaction peut s'expliquer de la manière suivante : l'attaque nucléophile de l'amine porte sur le sommet 2 de l'hétérocycle réagissant comme un éther vinylique β-acylé. L'ouverture du noyau furannique donne une énaminocétone dihydroxylée **11**. Cet intermédiaire se recyclise en engageant l'hydroxyle en position 1' du noyau naphtalénique; une élimination de la diéthylamine donne le cétophénol isomère **13**. Une telle interprétation s'accorde

avec la structure du monoanion du dihydroxy-1.3 naphtalène, et avec la plus grande acidité de l'hydroxyle en position 1 dans ce diphénol [(6), (7)]. Les composés **13** sont aussi chélatés; en RMN, le proton phénolique résonne à un champ plus fort que dans les isomères **3** (écart de 0,8 à $0,95.10^{-6}$). Les cétoesters **14** sont obtenus par acétylation.

Nous avons étendu cette réaction d'isomérisation au cétophénol **15** (1) pour préparer les dérivés **16** et **17** d'un nouveau système hétérocyclique : le benzo (4.5) cyclohepta (1.2-*b*) naphto (1.2-*d*) furanne.

Le tableau suivant résume les constantes des composés **3**, **4**, **5**, **13** et **14**.

TABLEAU

Composé	R_1	R_2	F (°C)	Références
3.........	H	H	151	–
3.........	H	CH_3	173	–
3.........	CH_3	H	145	–
3.........	CH_3	CH_3	188	–
4.........	H	H	198	–
4.........	H	CH_3	176	–
4.........	CH_3	H	157	–
4.........	CH_3	CH_3	165	–
5.........	H	H	235	–
5.........	H	CH_3	239	–
5.........	CH_3	H	253	(3), (4)
5.........	CH_3	CH_3	252	–
13.........	H	H	179	–
13.........	H	CH_3	196	–
13.........	CH_3	H	172	–
14.........	H	H	124	–
14.........	H	CH_3	175	–
14.........	CH_3	H	125	–

Les solvants de recristallisation sont : le toluène pour **3** et **4**; l'acétate d'éthyle pour **5** et le tétrachlorure de carbone pour **13** et **14**.

Benzoyl-3 *diacétoxy*-4.9 *naphto* (2.3-*b*) *furanne* **6** $C_{23}H_{16}O_6$. — F (benzène) 214°. Spectre infrarouge (2) (KBr) : ν CO acétate 1 760 et 1 755 cm^{-1}; ν CO cétone : 1 640 cm^{-1}. Spectre RMN (2) : δCH_3 2,50 et $2,55.10^{-6}$, s; δH aromatiques 7,20 à $8,20.10^{-6}$, m.

Benzoylméthyl-3 *hydroxy*-2 *naphtoquinone*-1,4 **7** $C_{18}H_{12}O_4$. — F (éthanol) (8) 183°. Spectre infrarouge (KBr) ν OH 3 230 cm^{-1}; ν CO 1 670 et 1 637 cm^{-1}. Spectre RMN : δCH_2 $4,34.10^{-6}$, s; δH aromatiques et OH 7,30 à $8,30.10^{-6}$, m.

Hydroxy-14 *one*-13, *benzo* (4.5) *cyclohepta* (1.2-*b*) *naphto* (1.2-*d*) *furanne* **16** $C_{21}H_{14}O_3$. — F (Cl_4C) 164°. Spectre infrarouge (KBr) ν OH 3 200 à 2 700 cm^{-1}; ν CO 1 645 cm^{-1}. Spectre RMN : δCH_2CH_2 $3,2.10^{-6}$, s; δH aromatiques 7 à $8,20.10^{-6}$, m; δ OH $11,40.10^{-6}$, s.

Acétoxy-14 *one*-13, *benzo* (4.5) *cyclohepta* (1.2-*b*) *naphto* (1.2-*d*) *furanne* **17** $C_{23}H_{16}O_4$. — F (Cl_4C) 202°. Spectre infrarouge (KBr) ν CO cétone 1 650 cm^{-1}, ν CO acétate 1 770 cm^{-1}. Spectre RMN : δCH_3 2,60.10^{-6}, s; δCH_2CH_2 3,25.10^{6}, s; δH aromatiques 7 à 8,30.10^{-6}, m.

$(C_2H_5)_2NH$

15

16

$(CH_3CO)_2O$

$OCOCH_3$

17

Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

(1) L. Mavoungou Gomès, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 750.

(2) Spectres infrarouges réalisés sur appareil « Perkin-Elmer » n° 257 par Mlle M. H. Hidrio; Spectres RMN réalisés en solution dans $CDCl_3$, T.M.S., par M. J. Delaunay, appareil « Hitachi »; « Perkin-Elmer ».

(3) R. G. Rice, *Ph. D. Thesis*, University of Maryland, 1957.

(4) M. F. Sartori, *Chem. Rev.*, n° 3, 1963, p. 279.

(5) M. Hubert-Habart, Kaname Takagi, A. Cheutin, et R. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1587.

(6) E. S. Hand et R. M. Horowitz, *J. Org. Chem*, 29, 1964, p. 3088.

(7) J. T. Van Gemert, *Aust. J. Chem.*, 21, 1968, p. 2203.

(8) E. J. Pratt et R. G. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5489.

Laboratoire de Recherche de Chimie organique,
U.E.R. des Sciences médicales
et pharmaceutiques,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers*
et
Équipe de recherche C.N.R.S. n° 14,
Université catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les associations moléculaires entre bases et solvants organiques usuels. Étude diélectrique de l'influence des bases (oxydes, amines) et du solvant (solvants chlorés, disulfure de carbone).* Note (*) de MM. **Hervé Huser**, **Maurice Guérin** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude diélectrique en solution diluée des systèmes bases-solvant conduit à la polarisation et à la stabilité des complexes moléculaires soluté-solvant mis en évidence. Cette étude permet, à travers l'analyse de l'influence de la base et du solvant, de prendre en considération une certaine généralisation de l'hypothèse d'interaction spécifique entre les bases et les solvants (autres que les alcanes).

Au terme d'études précédentes [(1) et (2)], nous avons démontré l'existence systématique d'une faible interaction moléculaire spécifique entre les solvants chlorés usuels (S') et deux solutés organiques polaires (B) suffisamment basiques, le tétrahydrofuranne, la pyridine.

Les travaux de Dumas et Gomel [(2), (3), (4)] permettent, au moins dans le cas des solvants perhalogénés, d'attribuer cette interaction à un transfert de charge base → solvant (particulièrement marqué dans le cas des halogènes plus polarisables que le chlore).

TABLEAU I.1

Polarisations molaires ($cm^3 . mole^{-1}$) *des espèces pures* P_B *et* $P_{S'}$ *et des complexes* $P_{BS'}$ *à* $(25,0 \pm 0,1)$°C, *mesurées dans le solvant de référence (cyclohexane)*

Solvant / Soluté	Tétrachloroéthylène $P_{S'} = 30,6 \pm 0,2$	*trans* dichloroéthylène $P_{S'} = 21,7 \pm 0,1$
di *n*-butyléther	–	$P_{BS'} = 102 \pm 3$
$P_B = 70,0 \pm 0,4$	–	$\Delta P = 10 \pm 4$
Tétrahydropyranne	$P_{BS'} = 129 \pm 5$	$P_{BS'} = 106 \pm 3$
$P_B = 72,8 \pm 0,4$	$\Delta P = 26 \pm 6$	$\Delta P = 11 \pm 4$
Méthyl-4 pyridine	$P_{BS'} = 211 \pm 4$	$P_{BS'} = 206 \pm 4$
$P_B = 160,3 \pm 0,8$	$\Delta P = 20 \pm 5$	$\Delta P = 24 \pm 5$
Diméthyl-2.6 pyridine	$P_{BS'} = 136 \pm 4$	$P_{BS'} = 130 \pm 4$
$P_B = 88,0 \pm 0,5$	$\Delta P = 17,5 \pm 5$	$\Delta P = 20 \pm 5$
Triméthyl-2.4.6 pyridine	$P_{BS'} = 172 \pm 4$	$P_{BS'} = 163 \pm 4$
$P_B = 121,0 \pm 1,0$	$\Delta P = 20,5 \pm 5$	$\Delta P = 20 \pm 5$

TABLEAU I.2

Solvant / Soluté	Sulfure de carbone $P_{S'} = 21,3 \pm 0,1$
Pyridine	$P_{BS'} = 162 \pm 6$
$P_B = 120,5 \pm 0,6$	$\Delta P = 20 \pm 7$
Tétrahydrofuranne	$P_{BS'} = 114 \pm 5$
$P_B = 77,9 \pm 0,4$	$\Delta P = 15 \pm 6$

Dans ces conditions, un premier objectif de cette étude consistait à examiner l'influence des bases sur ces interactions. D'où pour les oxydes, l'étude du tétrahydropyranne et du di *n*-butyléther pour comparaison des oxydes saturés cycliques et acycliques, et pour les amines, l'étude de la série des pyridines méthylées pour analyser l'influence des substituants sur le transfert de charge étudié.

Le second objet de cette étude consistait à rechercher si le transfert de charge base → solvant étudié était spécifique des solvants halogénés ou attribuable aussi à d'autres solvants usuels, non halogénés. D'où notre étude des systèmes pyridine (ou tétrahydrofuranne)-disulfure de carbone.

TABLEAU II.1

Constantes d'équilibre ($l.mole^{-1}$) *de formation de complexes* BS′ ($K_{BS'}$) *à* (25,0 ± 0,1)°C *dans le cyclohexane*

Solvant S′ / Soluté B	Tétrachloroéthylène	*Trans* dichloroéthylène
di *n*-butyléther	–	0,14 ± 0,04
Tétrahydropyranne	0,06 ± 0,02	0,38 ± 0,10
Méthyl-4 pyridine	0,38 ± 0,08	0,90 ± 0,20
Diméthyl-2.6 pyridine	0,10 ± 0,02	0,30 ± 0,06
Triméthyl-2.4.6 pyridine	0,09 ± 0,02	0,38 ± 0,06

TABLEAU II.2

Solvant S′ / Soluté B	Sulfure de carbone
Pyridine	0,05 ± 0,01
Tétrahydrofuranne	0,05 ± 0,01

Les systèmes « base organique B - solvant S′ » ont été étudiés par polarisation diélectrique en solution dans un solvant inerte, le cyclohexane, en utilisant la méthode proposée par Cleverdon, Collins et Smith ([5]), qui est susceptible de conduire simultanément aux valeurs de $K_{BS'}$ et à la valeur de la polarisation du complexe $P_{BS'}$ (ou à l'incrément de polarisation lié à la formation du complexe : $\Delta P = P_{BS'} - (P_B + P_{S'})$; nous avons déjà exposé les principes méthodologiques qui nous ont permis de démontrer l'efficacité de cette méthode, appliquée dans le cadre de la théorie de Debye avec correction des effets d'interaction non spécifique ([6]).

I. POLARISATION DES COMPLEXES. — I. 1. *Complexes base-solvant chloré.* — Les valeurs $P_{BS'}$ ainsi obtenues (tableau I.1) systématiquement supérieures à la somme des polarisations des constituants du système ($P_B + P_{S'}$), permettent de vérifier, quelle que soit la base, l'existence des interactions spécifiques BS′ déjà signalée ([1]) et ([2]). De plus, les solvants étudiés étant apolaires ($\mu_{S'} = 0$), ces valeurs de $P_{BS'}$ entraînent une valeur de $\Delta\mu$ positive $\Delta\mu = \mu_{BS'} - (\mu_B + \mu_{S'})$, confirmant le sens du transfert de charge base → solvant chloré, quelle que soit la base.

I.2. *Complexes base-disulfure de carbone.* — Les valeurs de $P_{BS'}$ encore supérieures à la somme $P_B + P_{S'}$ révèlent l'existence d'une interaction base-CS_2 analogue à l'interaction signalée avec les solvants chlorés.

II. Stabilité des complexes. — II. 1. *Complexes base-solvant chloré.* — La stabilité inférieure des complexes formés par les oxydes acycliques, par comparaison aux oxydes cycliques, est confirmée (en particulier, l'interaction di *n*-butyléther-tétrachloroéthylène, trop faible, n'a pu conduire à des résultats suffisamment précis).

Pour les pyridines, on note l'influence du groupement méthyle en position 4 qui, en accroissant la basicité, stabilise les complexes.

Mais on note aussi l'annulation de cette influence par effet stérique des méthyles en position 2 et 6.

II.2. *Complexes base-disulfure de carbone.* — On note la stabilité particulièrement faible de ces complexes.

Conclusion. — Il est possible de conférer un caractère plus général à nos précédentes hypothèses sur l'existence d'interactions spécifiques entre les bases et les solvants organiques usuels. Cette généralisation apparaît en premier lieu à travers l'influence de la base (où les effets classiques des substituants sur le transfert de charge base → solvant peuvent être retrouvés). En second lieu, il apparaît qu'un solvant tel que le disulfure de carbone, très différent des solvants chlorés précédemment étudiés, donne lieu avec les bases, à des phénomènes d'interactions faibles mais semblables.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) B. Castagna, J. M. Dumas, M. Guérin et M. Gomel, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 960.
(2) H. Peurichard, J. M. Dumas et M. Gomel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 205.
(3) J. M. Dumas et M. Gomel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (publication en cours).
(4) J. M. Dumas, *Thèse*, Poitiers, 1975.
(5) D. Cleverdon, G. B. Collins et J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.
(6) M. Guérin, *Thèse*, Poitiers, 1975.

Université de Poitiers,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Physicochimie des Diélectriques,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *De l'influence de la flexibilité des chaînes aliphatiques sur les propriétés thermodynamiques des couches monomoléculaires amphiphiles.* Note (*) de

MM. **Pierre Bothorel** et **Jacques Belle**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'énergie interne et l'énergie libre conformationnelles d'une couche monomoléculaire de chaînes aliphatiques ayant chacune 14 atomes de carbone ont été calculées en tenant compte : 1° de toutes les conformations *trans* et gauches de chaque chaîne, 2° des interactions atomiques entre dix chaînes réparties selon un réseau hexagonal. Un état « cristallisé » et deux états « liquides » stables sont prévus par le calcul, avec « fusion » à une température bien définie.

Les molécules amphiphiles comportent au moins une chaîne aliphatique et un groupe terminal polaire. On les trouve généralement à l'interface de deux phases, dont l'une aqueuse, dans des milieux très variés, des émulsions industrielles aux membranes biologiques. Ceci explique les tentatives faites récemment par quelques chercheurs pour

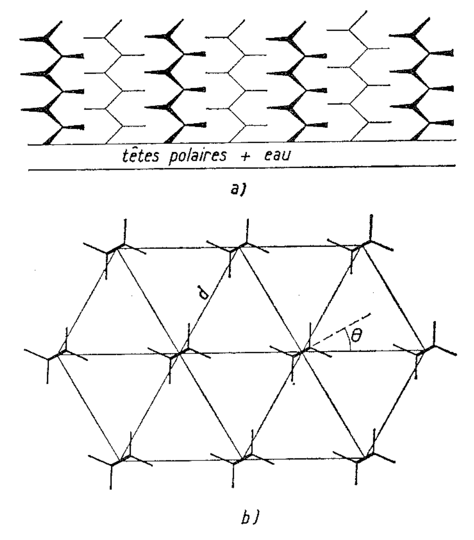


Fig. 1. — Modèle de couche monomoléculaire.
Les atomes de carbone situés à l'interface eau-chaînes (*a*, vue de côté) sont fixés au sein d'un réseau hexagonal (*b*, vue de dessus).

étudier théoriquement la structure des chaînes aliphatiques à ces interfaces [([1]) à ([8])]. Nous avons montré précédemment comment calculer leurs propriétés structurales en tenant compte de toutes leurs conformations possibles, ainsi que de toutes les interactions entre atomes voisins (6 *a*). Nous avons perfectionné notre premier modèle en le rendant plus réaliste et calculé de nouvelles propriétés de la couche, dont l'énergie interne et l'énergie libre conformationnelles (U_c et F_c). Nous n'indiquerons ici que les différences les plus importantes existant entre les deux modèles. Dans le nouveau, les deux chaînes centrales sont en interaction avec huit voisines, selon un réseau hexagonal (voir *fig.* 1; dans l'ancien,

cet environnement était représenté globalement par une « boîte » de section hexagonale). Les chaînes sont orientées comme dans la dilauryl 1-2 phosphatidyléthanolamine cristallisée [θ = 30° ([9])]. Toutes les chaînes prennent en même temps la même conformation. Nous montrerons dans une prochaine publication que cette restriction à l'indépendance conformationnelle des chaînes est moins draconienne qu'on pourrait le craindre *a priori*. L'analyse statistique des conformations des chaînes est faite en utilisant une méthode

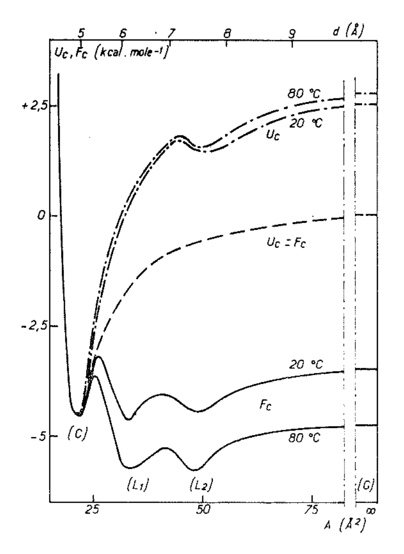


Fig. 2. — Énergie interne conformationnelle (U_c) des chaînes rigides, entièrement *trans* (---) et des chaînes flexibles (-.-) à 20 et 80°C. Énergie libre conformationnelle des chaînes rigides ($U_c = F_c$ ---) et des chaînes flexibles (—) à 20 et 80°C. Les chaînes ont toutes 14 atomes de carbone.

stochastique différente de la précédente ([8]). Chaque chaîne est construite chaînon par chaînon. A chaque étape les trois conformations (*trans* et gauches) du nouveau groupe CH_2 sont générées et la variation d'énergie correspondante de l'ensemble des chaînes, est calculée. Un tirage stochastique sélectionne l'un de ces trois états conformationnels avec une probabilité P_j proportionnelle à cette variation d'énergie. La probabilité de générer une chaîne de n liaisons carbone-carbone en conformation μ est : $P(\mu) = \prod_{j=1}^{n} P_j$.

Un estimateur d'une grandeur moyenne $\langle X \rangle$ pour un échantillon de M conformations est égal à ([10]) :

$$\langle X \rangle_M = \frac{\sum_{t=1}^{M} X(\mu_t)\, e^{-u(\mu_t)/RT}\, P(\mu)^{-1}}{\sum_{t=1}^{M} e^{-u(\mu_t)/RT}\, P(\mu)^{-1}},$$

où $u(\mu_t)$ est l'énergie du t-ième état conformationnel.

Les fonctions U_c et F_c ont été calculées en fonction de la distance d entre deux chaînes voisines et de la surface A occupée par une chaîne à l'interface (voir *fig.* 2; $A = \sqrt{3}\, d^2/2$ dans le réseau hexagonal). Deux cas ont été envisagés : 1° les chaînes sont rigides et restent

toujours en conformation entièrement étendue, 2° les chaînes sont flexibles et prennent les conformations *trans* et gauches, dans la limite des contraintes crées par les interactions latérales entre les chaînes de la couche.

Quand les chaînes sont à très courte distance, on observe le même puits (C) d'énergie interne et d'énergie libre, que les chaînes soient flexibles ou rigides (d = 5 Å). En effet, les chaînes sont totalement étendues et parallèles entre elles : le puits d'énergie libre correspond à un état stable, entièrement ordonné, « cristallisé ». La distance d correspondant à cet état (5 Å) est proche de la valeur expérimentale (4,8 Å) observée dans les alcanes normaux et les molécules amphiphiles saturées et cristallisées ([11]).

Quand la distance d augmente, les énergies U_c et F_c des chaînes rigides restent confondues ($F_c = U_c - TS_c$; l'entropie conformationnelle S_c est nulle puisque les chaînes rigides ont toutes la même conformation). U_c croît régulièrement suivant une loi en d^{-5} ([12]). Par contre, l'énergie libre F_c des chaînes flexibles diffère très vite de leur énergie interne U_c et présente même deux puits correspondant à deux nouveaux états stables (L_1 et L_2). Ces puits se déplacent avec la température. L'explication est simple : quand les chaînes s'écartent, à partir de l'état « cristallisé », elles peuvent prendre des conformations gauches. Le nombre de ces conformations croît très vite, et donc l'entropie S_c également. Les conformations gauches sont moins stables que la conformation entièrement *trans*, totalement étendue et l'énergie U_c des chaînes flexibles est supérieure à celle des chaînes rigides. Mais le terme TS_c devient si important que l'énergie libre F_c des chaînes flexibles est cependant très inférieure à celle des chaînes rigides. La probabilité d'existence des conformations gauches croît avec la température et les états désordonnés L_1 et L_2, « liquides », peuvent devenir plus stables que l'état « cristallisé » C. Le calcul permet donc de retrouver le phénomène de fusion d'une couche mono ou bimoléculaire, telle qu'on l'observe par analyse enthalpique différentielle ([13]). La surface A occupée par chaque chaîne dans l'état L_1 est 33 Å^2, proche de la valeur expérimentale [30-32 Å^2 ([11])]. Dans le liquide L_1 les conformations gauches sont d'autant plus probables qu'on se rapproche de l'extrêmité des chaînes. Des coudes (kinks) peuvent également se propager de l'extrêmité à la tête polaire. Dans le liquide L_2 de nouvelles conformations gauches apparaissent en même temps qu'un puits d'énergie interne; elles comportent une amorce d'hélice. A température beaucoup plus élevée, le gaz (G) deviendrait plus stable que le « liquide » et le « cristal » (dans le gaz parfait la distance d serait évidemment infinie).

Dans une prochaine publication nous montrerons l'influence de la longueur de la chaîne sur U_c et F_c, ainsi que de l'interaction des deux chaînes centrales avec les rangées plus éloignées que celle des plus proches voisines.

Retenons déjà l'importance de la flexibilité de ces chaînes aliphatiques, responsable de l'existence d'états « liquides » stables de la couche monomoléculaire; l'énergie libre des puits correspondants est inférieure de plusieurs kilocalories par mole à celle des chaînes rigides équivalentes.

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) S. G. Whittington et D. Chapman, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 3319.
(2) P. Bothorel, C. Lussan et J. Belle, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1541.
(3) J. Belle et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 355.
(4) J. F. Nagle, *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, p. 252.
(5) S. Marcelja, *Biochim. Biophys. Acta*, 367, 1974, p. 165.
(6) H. L. Scott, *Biochim. Biophys. Acta*, 406, 1975, p. 329.
(7) R. E. Jacobs, B. Hudson et H. C. Andersen, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 72, 1975, p. 3993.

(8) P. Bothorel, J. Belle et B. Lemaire, (a) *Chem. Phys. Lipids*, 12, 1974, p. 96; (b) *FEBS Letters*, 39, 1974, p. 115; (c) *Biochim. Biophys. Res. Com.*, 58, 1974, p. 433;

(9) P. B. Hitchcock, R. Mason, K. M. Thomas et G. G. Shipley, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 71, 1974, p. 3036.

(10) L. D. Fosdick, *Methods of Computational Physics*, Academic Press, New York, 1963.

(11) V. Luzzati, *Biological Membranes*, Ed. D. Chapman, Academic Press, New York, 1968, p. 103.

(12) L. Salem, *Canadian J. Biochem. Physiol.*, 40, 1962, p. 1287.

(13) M. C. Phillips, R. M. Williams et D. Chapman, *Chem. Phys. Lipids*, 3, 1969, p. 324.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine universitaire,
33405 *Valence.*

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Électro-oxydation d'ion carboxylate : mise en évidence d'un carbocation vinylique*. Note (*) de Mme **Éliane Laurent** et M. **Marc Thomalla**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation anodique des ions méthacrylates permet l'obtention d'un cation vinylique dont le comportement se rapproche de celui des cations secondaires saturés.

L'oxydation anodique d'ions carboxylates conduit à la formation de carbocations « libres » ([1]) selon l'un des deux processus suivants ([2]) [*schéma* 1, voie (*a*) ou (*b*)] :

$$R-CO_2^- \xrightarrow{-e^-} R-CO_2^{\bullet} \xrightarrow[(a)]{-CO_2} R^{\bullet} \xrightarrow{-e^-} R^+$$

$$R-CO_2^{\bullet} \xrightarrow[(b)]{-e^-} R-CO_2^+ \xrightarrow{-CO_2} R^+$$

Schéma 1

L'objet de cette Note est de rapporter les premiers résultats sur la formation d'un cation vinylique ([3]).

Les cations vinyliques sont envisagés dans un certain nombre de réactions et ont fait l'objet de nombreux travaux [([4]), ([5a])]. Cependant, à part un travail de Koehl sur l'oxydation anodique de l'acide diphényl-3.3 acrylique ([6]) conduisant à un cation stabilisé, la littérature ne comporte pas de résultats sur la formation de tels intermédiaires par électrochimie.

L'enthalpie de formation du radical $CH_3-\dot{C}=CH_2$ (58 kcal/mole) est considérablement plus élevée que celle des radicaux éthyle et méthyle (25 et 33 kcal/mole respectivement) ([7]). Il en résulte que le passage au carbocation par l'intermédiaire du radical [voie (*a*), *schéma* 1] pourrait être défavorisé. Dans cette éventualité, par suite d'une vitesse de décarboxylation très lente de $RCO_2^{\bullet}$, l'oxydation du radical acyloxy en cation acyloxonium permettrait néanmoins de former le carbocation vinylique attendu [voie (*b*)].

Nous avons donc réalisé l'oxydation des ions méthacrylates dans l'acétonitrile.

Le rendement en produits isolés est de 10 % par rapport à l'acide électrolysé. Ces produits sont constitués de 70 % de composés azotés résultant d'une réaction analogue à la réaction de Ritter ([8]) (*schéma* 2).

$$R^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}=N-R \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{\|}{\overset{}{C}}(O)-NH-R$$

$$CH_3-\overset{+}{C}=N-R \xrightarrow{+RCO_2^-} CH_3-C(OC(O)R)=N-R \longrightarrow CH_3-C(=O)-N(R)-C(=O)-R \;(\mathrm{A}) \longrightarrow R-C(=O)-NH-R$$

B : $CH_3-C(=O)-NH-R$ et $R-C(=O)-NH-R$

Schéma 2

Les N, N-alkylacylacétamides A (45 %) sont un mélange des structures **1** et **2** dans le rapport 67/33.

1 **2**

Le groupe isopropyle présent dans le produit **1** résulte de l'hydrogénation sur la cathode [12] de la double liaison conjuguée. De telles réactions sont connues pour se faire facilement [9].

Les amides B (25 %) proviennent soit de la décomposition des N, N-alkylacylacétamides, soit de l'attaque de l'eau sur l'intermédiaire nitrilium commun aux composés azotés A et B [*schéma* (2)]. Ils constituent donc un mélange complexe.

L'ensemble des produits azotés A et B ne peut résulter que de l'addition du solvant sur un intermédiaire cationique [8]. Par conséquent, l'oxydation anodique de l'anion méthacrylate conduit au *carbocation vinylique* $CH_2{=}\overset{+}{C}{-}CH_3$.

Schéma 3

La détermination des stabilités relatives des cations vinyliques, par rapport aux ions saturés correspondants, présente des difficultés. La protonation des allènes suggère que les cations vinyliques substitués ont une stabilité comparable à celle des carbocations alkyles secondaires. Cependant, une certaine ambiguité subsiste [5b]. L'obtention de produits d'addition de l'acétonitrile sur le cation obtenu dans nos électrolyses montre que cet intermédiaire a un comportement se rapprochant plus de celui des cations alkyles secondaires que de celui des carbocations primaires. En effet, lorsque ces derniers sont obtenus par électrooxydation de carboxylates dans l'acétonitrile, ils s'éliminent très rapidement et ne s'additionnent pas sur le solvant [10]. Notre résultat confirme donc les conclusions déduites de la protonation des allènes.

Par ailleurs, 5 % d'un α-céto ester D [*schéma* (3), R : $CH_2{=}\overset{|}{C}{-}CH_3$] ont été isolés. Le produit résulte vraisemblablement d'une oxydation de l'ester C suivant un mécanisme analogue à celui envisagé lors de l'oxydation anodique d'esters énoliques ([11]) [*schéma* (3)].

Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence la formation du cation vinylique $CH_2{=}\overset{+}{C}{-}CH_3$ qui présente une réactivité vis-à-vis de l'acétonitrile comparable à celle des carbocations alkyles secondaires.

(*) Séance du 22 décembre 1975.

([1]) J. T. Keating et P. S. Skell, *Carbonium Ions*, II, Wiley Interscience, Ed. G. A. Olah et P. V. R. Schleyer, 1970, p. 577.

([2]) J. H. P. Utley, *Technique of Electroorganic Synthesis*, Ed. N. L. Weinberg, Part. I, Wiley Interscience, 1974, p. 838.

([3]) Électrolyse avec une anode de platine d'une solution d'acide méthacrylique 0,8 M en présence de KOH 0,08 M dans CH_3CN, 10 % H_2O.

([4]) H. G. Richey Jr. et J. M. Richey, *Carbonium Ions*, II, Wiley Interscience, Ed. G. A. Olah et P. V. R. Schleyer, 1970, p. 900.

([5]) P. J. Stang, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Ed. A. S. Streitwieser Jr. et R. W. Taft, Wiley Interscience, 70, 1973, (*a*) p. 205-318; (*b*) p. 220 et 316.

([6]) W. J. Koehl Jr., *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 614.

([7]) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 1300.

([8]) J. M. Kornprobst, A. Laurent et E. Laurent-Dieuzeide, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3657 et 1970, p. 1490.

([9]) T. M. Grischina et G. D. Vovchenko, *Vestn. Mosk. Univ. Khim.*, 13, (5), 1972, p. 538.

([10]) G. Bodennec, A. Laurent et E. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1691.

([11]) T. Shono, Y. Matsumura et Y. Nakagawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (11), 1974, p. 3532.

([12]) L'eau contenue dans l'acétonitrile est réduite en hydrogène sur la cathode. Les électrolyses sont effectuées sans compartiments séparés.

Laboratoire de Chimie organique III
Université Claude-Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence du caractère polyélectrolytique des polyamides et des polyamides-acides par chromatographie par perméation de gel.* Note (*) de MM. **Michel Richard** et **Albert Gourdenne**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie par perméation de gel en milieu N,N-diméthylformamide permet de mettre en évidence le caractère polyélectrolytique que présentent les polyamides et les polyamides-acides.

Le poly [4.4'-biphénylpyromellitamide]-acide et le poly [4.4'-biphényl-2.5-bis (N, N-diéthylcarbamyl) téréphthalamide], obtenus par condensation de l'anhydride pyromellitique et de la benzidine en milieu N, N-diméthylformamide (DMF), [(1), (2), (3)], ont été analysés par chromatographie par perméation de gel (CPG).

Polyamide-acide Polyamide

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE. — Le chromatographe utilisé (« *Waters* » modèle GPC 200) était équipé soit d'une série de huit colonnes de gel de polystyrène (« Poragel » : 60, 60, 250, 500 Å; « Styragel » : $1,0.10^3$, $1,0.10^4$, $2,5.10^4$, $6,5.10^4$ Å), soit d'une série de cinq colonnes de gel de silice (« Sphérosil » : XOA 200, XOB 075, XOB 030, XOB 015, XOC 005). Le solvant était le DMF, en présence ou non de bromure de lithium (LiBr, 0,1 M). La température du four était égale à 50°C et le débit de solvant à 1 ml/mn. Les valeurs des volumes d'élution V_e sont exprimées en tops (1 top = 4,68 ml).

a. Elution du polyamide-acide. — Lorsque la phase stationnaire est constituée de « Sphérosil », l'élution du polyamide-acide est impossible en raison des fortes interactions polymère-silice qui conduisent rapidement au colmatage des colonnes. Par contre, si le « Sphérosil » est remplacé par des gels de polystyrène, l'analyse chromatographique du polyacide ne pose pas de problème majeur si ce n'est la distribution plurinodale qui est obtenue (*fig.* 1). Celle-ci dépend en particulier de la concentration en polymère de la solution d'injection. Une telle situation est généralement observée pour l'élution des polyélectrolytes en l'absence de sel.

L'allure des chromatogrammes pour une concentration donnée en polyacide de la solution d'injection dépend aussi de la température. La figure 2 présente les distributions obtenues pour 50 et 100°C. L'accroissement des volumes d'élution qui résulte de l'élévation de température — et par suite la diminution des volumes hydrodynamiques correspondants — est une preuve supplémentaire du caractère polyélectrolytique du polyamide-acide.

L'addition d'un électrolyte fort, comme un sel minéral, à une solution de polyélectrolyte a pour effet de fixer la valeur du volume hydrodynamique du polymère, indépendamment de la dilution. L'élution du polyamide-acide en présence de sel (LiBr, 0,1 M) conduit à des chromatogrammes ne comportant qu'un seul pic, de symétrie convenable et sans

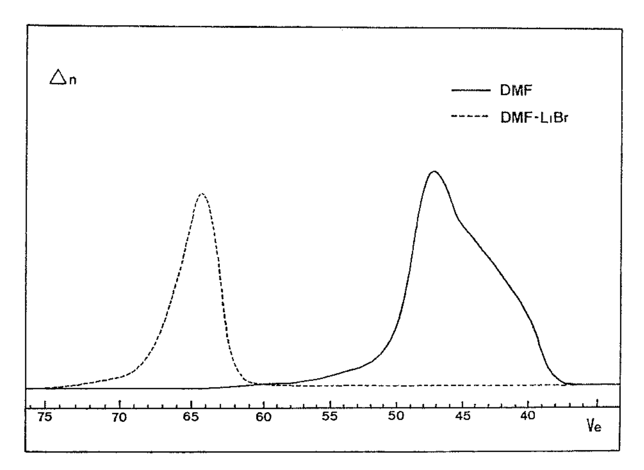


Fig. 1. — Analyse chromatographique du polyamide-acide.
Phase stationnaire : Poragel-Styragel.

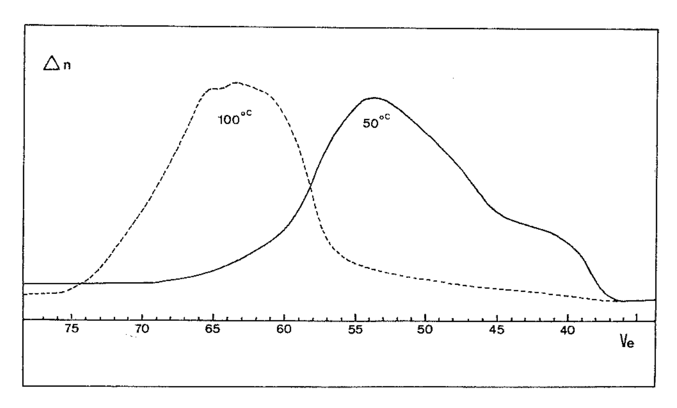


Fig. 2. — Influence de la température sur l'évolution du polyamide-acide.
Phase stationnaire : « Poragel » - « Styragel ».

traîne (*fig.* 1). Cependant, des diagrammes de diffusion de la lumière, réalisés à 50°C à partir de solutions salines (LiBr, 0,1 M) de polyamide-acide montrent que des aggrégats subsistent encore ([4]). Une augmentation de la concentration en LiBr semble nécessaire, mais s'avère délicate pour des raisons de corrosion de l'appareillage CPG.

b. Elution du polyamide. — L'élution du polyamide est possible en utilisant comme phase stationnaire soit du « Sphérosil », soit du « Poragel » ou du « Styragel ».

Les chromatogrammes obtenus lors de l'élution du polyamide en solvant DMF et en l'absence de sel, la phase stationnaire étant le « Sphérosil » (*fig.* 3), présentent, comme dans le cas du polyamide-acide, une distribution large et plurinodale dépendant de la concentration en polymère des solutions d'injection.

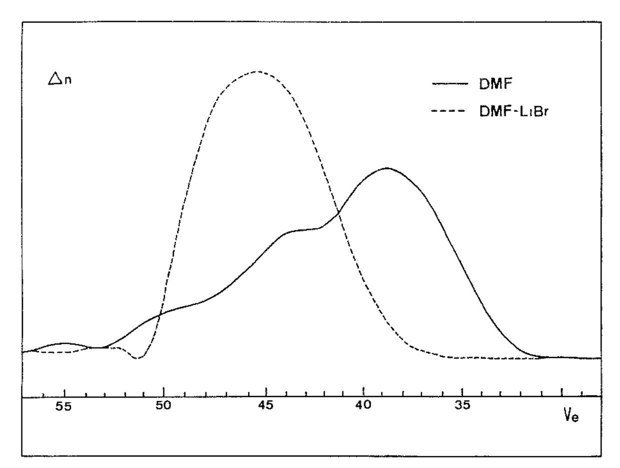


Fig. 3. — Analyse chromatographique du polyamide.
Phase stationnaire : « Sphérosil ».

Par contre, l'addition de LiBr (0,1 M) à l'éluant conduit à des chromatogrammes qui ne comportent plus qu'un seul pic, large, de symétrie convenable, sans traîne et correspondant à des volumes d'élution supérieurs. Ce résultat met en évidence de façon très nette le caractère de polyélectrolyte que présente le polyamide.

En solution dans un solvant polaire comme le DMF, le polyamide étudié se comporte donc comme un polyélectrolyte de la même manière que le polyacrylonitrile élué par Coppola (5) dans des conditions similaires.

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) M. L. Wallach, *J. Polym. Sci.*, A-2, 5, 1967, p. 653.
(2) G. M. Bower et L. W. Frost, *J. Polym. Sci.*, A-1, 1963, p. 3135.
(3) P. Delvigs, L. C. Hsu et T. T. Serafini, *NASA Tech. Note* 1969, *NASA TN* D 5184.
(4) M. Richard et A. Gourdenne (à paraître).
(5) G. Coppola, P. Fabbri, B. Pallesi et V. Bianchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1972, p. 2829.

Laboratoire de Physico-Chimie des hauts Polymères,
École nationale supérieure de Chimie de Toulouse,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Non-additivité de l'énergie d'induction dipolaire de trois molécules de méthane dans une configuration* D_{3h}. Note (*) de M. **Edmond Weislinger**, transmise par M. Jean Barriol.

L'écart à la loi d'additivité de l'énergie d'induction dipolaire est examinée dans le cas d'un système de trois molécules de méthane réduites à des dipoles ponctuels se situant aux sommets d'un triangle équilatéral dont le côté varie de 4 à 20 u. a. La méthode est basée sur un calcul variationnel redonnant aux grandes distances les mêmes résultats que la formule d'Axilrod et Teller obtenue par méthode des perturbations. Aux moyennes distances, les nouveaux résultats donnent un écart de plus en plus élevé par rapport au résultat obtenu à l'aide de la formule d'Axilrod, mais néanmoins inférieur à 6 % jusqu'à une distance de 4,6 u. a.

Une molécule de méthane désignée par un système $\mathcal{S}_i$ est décrite dans son état fondamental par l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\text{(1)} \qquad H_i^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0.$$

L'orbitale moléculaire antisymétrisée ψ_i^0 est construite à partir d'orbitales C_i que nous avons déjà utilisées ([1]), respectant les symétries de la molécule de méthane (groupe T_d). Ces orbitales C_j sont ainsi combinaisons linéaires d'orbitales atomiques monoélectroniques h, s, p_x, p_y, p_z type STO dont les exposants sont ceux donnés par R. M. Pitzer ([2]). La valeur de la polarisabilité électronique dipolaire $\alpha = 2{,}49$ Å^3 que nous avons obtenue est très proche de la valeur expérimentale 2,60 Å^3 ([3]) et permet de penser que l'orbitale moléculaire est satisfaisante pour décrire le comportement électronique dans la partie extérieure de la molécule de méthane. L'expression analytique de la polarisabilité s'écrivait en première approximation:

$$\text{(2)} \qquad \alpha = \frac{4a_0^3}{\nu}(\overline{X^2})^2, \qquad \text{où} \quad \overline{X^2} = \langle \psi^0 X^2 \psi^0 \rangle \quad \text{et} \quad X = \sum_{k=1}^{\nu} x_k.$$

ν est le nombre d'électrons de la molécule de méthane, x_k est l'abscisse de l'électron i, $a_0 = 0{,}529\,17$ Å et le calcul donne $\overline{X^2} = 5{,}797\,087$ u. a. en négligeant la couche interne des deux électrons du carbone, ce qui a pour effet de minorer légèrement la valeur de $\overline{X^2}$.

Nous considérons maintenant trois molécules de méthane placées chacune au sommet A_i d'un triangle équilatéral (symétrie D_{3h}) de côté R, l'ensemble étant décrit par l'équation de Schrödinger :

$$\text{(3)} \qquad H\psi = E\psi.$$

La polarisation mutuelle des molécules de méthane induit dans celles-ci des moments dipolaires fluctuants $\boldsymbol{\mu}_i$ que nous supposons ponctuels et situés en A_i, dans la mesure où R n'est pas trop petit. L'étude de la non-additivité de l'énergie dipolaire de ce système nous a conduit ([4]) à proposer une méthode de calcul variationnelle pour laquelle l'énergie d'interaction dipolaire V est considérée comme perturbation dans l'hamiltonien :

$$\text{(4)} \qquad H = H^0 + V.$$

Nous admettons que l'équation de Schrödinger ait été résolue sous la forme :

$$\text{(5)} \qquad H^0\psi^0 = E^0\psi^0 \qquad \text{avec} \quad \psi^0 = \psi_1\psi_2\psi_3 \quad \text{et} \quad H^0 = H_1 + H_2 + H_3.$$

Cette approximation n'est certainement pas valable aux courtes distances et nous y ajoutons l'approximation d'une fonction d'onde ψ^0 non antisymmétrisée sous forme d'un simple produit des fonctions d'onde de chaque molécule de méthane.

Si l'on choisit une fonction d'onde ψ de l'état perturbé par V sous la forme :

$$\psi = N(1+F)\psi^0, \tag{6}$$

où F est une combinaison linéaire à quatre paramètres variationnels de groupements symétrisés des composantes des moments dipolaires $\boldsymbol{\mu}_i$ donnés en [4], l'énergie E s'exprime à partir de E^0 en fonction seulement de ν, R et $\overline{X^2}$, de sorte que l'on n'a pas besoin d'expliciter la valeur de E^0.

Il est commode d'introduire la quantité λ dépendant de R, l'énergie d'interaction de deux dipoles ΔE_{ij} bien connue [5], et l'énergie additive de trois dipoles ΔE_{ad} :

$$\lambda = \nu R^3/\overline{X^2}^2,\ \Delta E_{ij} = -6\overline{X^2}^3/(\nu R^6) = -6\nu/(\lambda^2 \overline{X^2});\ \Delta E_{ad} = 3\,\Delta E_{ij}. \tag{7}$$

Ainsi l'écart $\mathscr{E}$ à la loi d'additivité, étant fonction de λ, donne aux grandes distances par développement en $1/\lambda$, limité au premier ordre, les formules d'Axilrod et Teller [[6], [7]] en utilisant l'expression (2) de α :

$$\mathscr{E} = (\Delta E - \Delta E_{ad})/\Delta E_{ad}\,; \qquad \rho = -100\,\mathscr{E}, \qquad \text{avec} \quad \Delta E = E - E_0, \tag{8}$$

$$\mathscr{E}_l = -11/8\,\lambda = -11\,\alpha/(32\,R^3); \qquad \rho_l = 100.11\,\overline{X^2}^2/(8\,\nu R^3). \tag{9}$$

ρ et ρ_l expriment l'écart à la loi d'additivité en pourcentage.

Avec la valeur de $\overline{X^2}$ calculée par (2) nous pouvons résumer l'ensemble des résultats numériques, en unités atomiques, dans le tableau suivant, les $\nu = 10$ électrons ayant été tous pris en compte dans les formules (7) à (9) :

TABLEAU

Écart à la loi d'additivité et énergies dipolaires (en unités atomiques)

R	$10^{-2}.\Delta E$	$10^{-2}.\Delta E_{ad}$	ρ	ρ_l	λ	$10^{-2}.\Delta E_l$
4.	−7,752 111 6	−8,561 345 3	9,452	7,220	19,04	−7,943 208 8
5.	−2,146 509 4	−2,244 305 3	4,357	3,696	37,20	−2,161 340 4
6.	−0,733 772 9	−0,751 613 3	2,373	2,139	64,27	−0,735 534 2
7.	−0,293 766 0	−0,298 066 9	1,442	1,347	102,1	−0,294 051 4
8.	−0,132 505 3	−0,133 771 0	0,946	0,902	152,4	−0,132 563 7
9.	−0,065 552 6	−0,065 985 3	0,655	0,633	216,9	−0,065 567 0
10.	−0,034 901 1	−0,035 067 3	0,473	0,462	297,6	−0,034 905 2
12.	−0,011 712 1	−0,011 744 0	0,271	0,267	514,2	−0,011 712 6
14.	−0,004 649 4	−0,004 657 3	0,169	0,168	816,5	−0,004 649 5
16.	−0,002 087 8	−0,002 090 2	0,113	0,112	1 219	−0,002 087 8
18.	−0,001 030 2	−0,001 031 0	0,079	0,079	1 735	−0,001 030 2
20.	−0,000 547 6	−0,000 547 9	0,057	0,057	2 381	−0,000 547 6

Compte tenu de la longueur de la liaison C−H égale à 1,092 Å [8], les résultats aux courtes distances (4 et 5 u. a.) ne sont qu'indicatifs du sens de variation des grandeurs car le recouvrement des systèmes $\mathscr{S}_i$ est très important et nos différentes approximations non valables. Les systèmes $\mathscr{S}_i$ se déforment en effet et leur symétrie sphérique est détruite,

de sorte que les différentes coordonnées $x_i\, y_i\, z_i$ ne sont plus équivalentes et les valeurs de $\overline{X}^2$ ne sont plus constantes pour les différentes distances R (approximation des « sphères rigides »). Il conviendrait mieux de considérer l'ensemble de l'édifice $(CH_4)_3$ comme une grande molécule pour laquelle l'interaction dipolaire serait interne, mais alors un calcul SCF complet s'imposerait et la simplicité de notre méthode serait perdue.

Aux grandes distances, jusqu'à R de l'ordre de 10 u. a. il n'y a pas de différence sensible entre les résultats obtenus par notre méthode et ceux utilisant le développement limité (formules d'Axilrod et Teller). Les valeurs de λ sont en effet supérieures à 300 de sorte que $\Delta E \sim \Delta E_l$ et $\rho \sim \rho_l$.

Aux moyennes distances la modification apportée par notre méthode à la formule d'Axilrod devient de plus en plus sensible lorsque R diminue. Néanmoins les pourcentages de non additivité dipolaire restent faibles (moins de 6 % pour R = 5 u. a.). On peut encore noter, dans le cas du méthane le fait général que l'écart $\mathscr{E}$ est systématiquement négatif du fait que ΔE est inférieur à ΔE_{ad} : la non additivité conduit à une énergie moins profonde que s'il y avait additivité, mais cette répartition énergétique n'est pas vraie quelle que soit le système $\mathscr{S}_i$, en particulier il y a un changement de signe dans les cas de configurations linéaires [9] plus instables.

Kestner et Sinanoglu [[10], [11]] ont examiné l'importance de la non-additivité dipolaire pour expliquer l'effet de solvant dans CCl_4 et ont trouvé un pourcentage de 32 %. Le chlore ayant une taille beaucoup plus importante que celle de l'hydrogène du méthane, il semble néanmoins raisonnable de penser qu'un tel pourcentage soit peut-être trop élevé, mais ce point de discussion devrait être approfondi par un nouveau calcul complet et précis.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) E. Weislinger et J. F. Thiébaut, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 435.
(2) R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 46, n° 12, 1967, p. 4871.
(3) H. H. Landolt et R. Börnstein, *Zahlenwerte*, *Springer*, Berlin, 1, 1951, p. 354.
(4) E. Weislinger et L. Olatoundji, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 673.
(5) J. Barriol, *Éléments de Mécanique quantique*, Masson, Paris, 1966.
(6) B. M. Axilrod et E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 11, n° 6, 1943, p. 299.
(7) B. M. Axilrod, *J. Chem. Phys.*, 19, n° 6, 1951, p. 719.
(8) G. G. Shepherd et H. L. Welsch, J. *of Mol. Spectros.*, 1, 1957, p. 286.
(9) R. F. W. Bader, O. A. Novaro et V. Beltrán-Lopéz, *Chem. Phys. Letts*, 8, n° 6, 1971, p. 569.
(10) H. Margenau et N. R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon Press, 1971, p. 186.
(11) N. R. Kestner et O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.*, 38, n° 7, 1963, p. 1730.

Laboratoire de Physique quantique,
Université de Nancy I,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la réaction entre quelques fluorochlorométhanes et le cuivre.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mlle **Madeleine Chastagnier**, présentée par M. Paul Laffitte.

Des fluorochlorométhanes, considérés comme étant stables jusqu'à des températures supérieures à 300°C, sont décomposés par le cuivre dès 150°C en donnant naissance aux halogénures de cuivre et à différents composés gazeux halogénés dont CF_3Cl est le plus important d'entre eux.

Le dichlorodifluorométhane et le bromochlorodifluorométhane ont été l'objet de recherches relatives à leur stabilité en fonction de la température et à leurs réactions avec de nombreux oxydes métalliques et quelques métaux [(1) à (5)]. Les résultats obtenus à partir de CF_2Cl_2, quant à sa réactivité, résultaient d'expériences effectuées à des températures inférieures à celle de sa décomposition mais au moins égales à 300°C et après une durée de contact ne dépassant pas 2 h (2). Parmi les métaux soumis à l'expérimentation à partir d'un mélange de dichlorofluorométhane et d'hydrogène, il a été dit que le cuivre ne serait pas attaqué même à des températures élevées (6).

En raison de certains indices qui avaient attiré notre attention au cours des travaux antérieurs, il nous a semblé opportun de poursuivre l'expérimentation sur le cuivre car ce métal peut constituer le matériau de certaines canalisations dans des installations industrielles pour assurer la circulation du composé fluorochloré du méthane. Ce sont donc les résultats ainsi obtenus qui ont fait l'objet de cette Note.

En nous plaçant dans des conditions proches de celles qui caractérisent certaines parties de ces circuits, la température de 150°C a été adoptée et les essais ont été conduits pendant une durée de 3 mois à partir du dichlorodifluorométhane (F-12) et du chlorodifluorométhane (F-22) ainsi que du bromochlorodifluorométhane (F-12 B1) à titre de comparaison bien que ce dernier ne soit pas utilisé, à notre connaissance, comme liquide de réfrigération.

Les expériences ont été faites sur un échantillon commercial de cuivre en poudre préalablement débarrassé de l'oxyde superficiel par une solution acide diluée, puis lavage à l'eau et enfin séchage sous vide. La poudre ainsi obtenue a été utilisée, soit telle quelle, soit après dégazage sous vide à la température de 500°C. Les composés fluorohalogénés ont été, tout d'abord, examinés au spectromètre de masse pour établir une référence lors de l'examen des phases gazeuses recueillies à chaque stade de l'expérimentation.

Les essais ont été réalisés dans des ampoules en verre borosilicaté, en y introduisant une quantité de métal de l'ordre de 1 g pour un volume de gaz d'environ 20 ml donc, environ 4 fois supérieure à la décomposition totale du composé fluorohalogéné avec formation des halogénures cuivreux correspondants. Les ampoules ont été remplies par balayage et scellées; puis elles ont été soumises à la température de 150°C pendant des durées de 1, 2 et 3 mois. Au cours de ces périodes de chauffage, les tubes ont été retournés de temps en temps de façon à renouveler les surfaces de contact entre le métal et les gaz. L'ouverture des ampoules a été faite sur la cuve à mercure pour extraire et analyser la

phase gazeuse. Les analyses de celle-ci ont été faites sur la cuve à mercure pour extraire le tétrafluorosilane, ensuite par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse. Les phases solides résiduaires ont été examinées à partir d'ampoules préparées selon le même mode opératoire mais ouvertes à l'air libre.

DICHLORODIFLUOROMÉTHANE. — A l'ouverture des ampoules préparées avec le métal non dégazé, on observe que la pression des gaz ne varie pas sensiblement au cours du chauffage, alors que, dans le cas du cuivre dégazé, la pression croît en fonction de la durée de chauffage. Ces gaz renferment alors des composés siliciés – principalement le tétrafluorosilane – qui représentent respectivement 24,9 et 56,5 p. cent après 2 et 3 mois. Ces derniers sont éliminés par hydrolyse et l'analyse des gaz résiduels conduit aux résultats rassemblés dans le tableau I en tenant compte, pour l'évaluation des constituants, de la surface des pics enregistrés par chromatographie. De plus, la spectrométrie de masse

TABLEAU I

Évolution de la phase gazeuse à partir de CF_2Cl_2
(à l'exclusion de SiF_4 et des composés fluorohalogénés à l'état de traces).

	Composition centésimale						
	CF_2Cl_2 3 mois	Cuivre non dégazé			Cuivre dégazé		
Composé	à 150°C	1 mois	2 mois	3 mois	1 mois	2 mois	3 mois
CF_2Cl_2	98,8	95,4	92,3	90,7	85,8	64,0	30,9
CHF_2Cl	0,8	0,7	0,4	0,3	Traces	Traces	Traces
CF_3Cl	0,2	3,0	5,8	5,0	1,3	3,8	9,0
$CO+CO_2$	0,2	0,9	1,5	4,0	12,9	32,2	60,1

non seulement confirme les résultats précédents, mais révèle la présence de composés à des teneurs inférieures à 1 p. mille qui ne sont pas détectables par la chromatographie, tels que, COFCl, $C_3F_3Cl_5$, $C_3F_6Cl_2$ ou C_3F_7Cl, $C_4F_8Cl_2$ ainsi que des composés supérieurs dont la présence est attestée par les ions de fragmentation $[C_5F_9]^+$ et $[C_7F_{11}]^+$. Précisons que le fluorochlorure de carbonyle est parfaitement identifiable par les ions moléculaires isotopiques M^+ 82 et M^+ 84 ainsi que par les ions de fragmentation m/e 63 et 65 correspondant à $CO^{35}Cl$ et $CO^{37}Cl$ et l'ion m/e 47 $[COF]^+$.

La phase solide obtenue après une durée de 3 mois à 150°C a été examinée de préférence à celles qui provenaient des autres essais car elle correspond au développement maximal des réactions dans les conditions où nous avons opéré. Malgré l'aspect apparemment inchangé du métal, on note une augmentation de poids de l'ordre de 10 p. cent pour le cuivre dégazé et inférieure pour le métal non dégazé. Cela correspond, ainsi que nous l'avons vérifié, à la formation de fluorure cuivrique et de chlorure cuivreux.

Ces observations en fonction de la durée de contact montrent que le dichlorodifluorométhane se décompose en présence de cuivre dès la température de 150°C, même si le métal n'a pas été soumis à un dégazage préalable, ce qui entraîne la formation de plusieurs composés qui modifient les caractères physiques de la phase gazeuse résultante.

Dans les conditions expérimentales, la formation de tétrafluorosilane est en accord avec une décomposition en pentachlorotrifluoropropane — effectivement identifié — et en trifluorure de chlore :

$$3\,CF_2Cl_2 \rightarrow C_3F_3Cl_5 + ClF_3$$

ce dernier étant réputé comme étant réactif à l'égard du verre borosilicaté [(7), (8)], ce qui a d'ailleurs été constaté dans tous les cas par l'attaque de la paroi des ampoules.

MONOCHLORODIFLUOROMÉTHANE. — Une étude similaire a été faite avec ce composé mais nous ne faisons état que des expériences correspondant à une durée de contact de 3 mois à 150°C. Les résultats obtenus à partir de CHF_2Cl à 99,6 p. cent, quant aux constituants majeurs de la phase gazeuse, sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Composition centésimale de la phase gazeuse à partir de CHF_2Cl
(à l'exclusion de SiF_4 et des composés fluorohalogénés à l'état de traces).

		En présence de	
Composé	CHF_2Cl sans métal	cuivre non dégazé	cuivre dégazé
CHF_2Cl	98,6	96,2	96,7
CF_3Cl	0,3	1,9	1,5
$CO+CO_2$	1,1	1,9	1,8

Contrairement à notre attente, ce composé se révèle plus stable que CF_2Cl_2 dans les mêmes conditions. Mais sa réaction sur le cuivre entraîne également la formation à l'état de traces de C_3F_6 et de composés fluorés en C_5 attestés par l'ion de fragmentation $[C_5F_5]^+$, ainsi que celle des chlourure et fluorure de cuivre.

BROMOCHLORODIFLUOROMÉTHANE. — Bien que le domaine d'emploi de cette substance soit différent de celui des précédentes, nous l'avons choisie comme représentant des composés bromés qui sont en général moins stables que les fluorochlorométhanes exempts de brome. A partir d'un gaz dont la pureté était de 98,0 p. cent, on constate qu'après un contact avec le cuivre dégazé pendant 3 mois à 150°C, la composition centésimale de la phase gazeuse est la suivante :

CF_2ClBr	1,4 p. cent	CF_3Cl	19,9 p. cent
CF_2Cl_2	3,4 »	$CO+CO_2$	75,0 »
CF_3Br	0,3 »	$COCl_2$	traces

Cela montre que la teneur en CF_2ClBr est devenue très faible dans la phase gazeuse où le chlorotrifluorométhane est de loin le plus important des composés halogénés formés. Cette réactivité est accompagnée de la formation de chlorure et de bromure de cuivre mais la présence de fluorure n'a pu être décelée dans la phase solide, ce qui est en accord avec la formation des dérivés trifluorés gazeux.

En conclusion, les résultats exposés ci-dessus montrent que des dérivés fluorohalogénés du méthane, qui sont généralement considérés comme étant des composés stables en présence des métaux tout au moins jusqu'à 300°C, peuvent réagir sur le cuivre dès 150°C. Il importe de faire remarquer que des conclusions sur la stabilité de ces dérivés devraient être fondées, en général, sur des observations de longue durée en raison de la faible vitesse des réactions.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) M. Chaigneau et G. Le Moan, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1643.

(2) D. Barthes, *Thèse Doct. Pharm.*, Univ. René Descartes, 1973.

(3) M. Chaigneau et M. Chastagnier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1374; 271, série C, 1970, p. 1249.

(4) M. Chastagnier, *Thèse Doct. ès Sc.*, Univ. Paris-Sud, 1972.

(5) B. J. Eiseman, Jr, *ASHRAE Journal of American Society of Heating Refrigerating Air Conditioning Engineers*, New York, 5, n° 5, 1963, p. 63; *C.A.*, 60, 1964, p. 13621 g.

(6) O. Ruff et R. Keim, *Z. anorg. Chem.*, 201, 1931, p. 245.

(7) *The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine*, 1 vol., Intersciences Publ. édit., 1966, p. 588.

(8) J. R. Partington, *General and Inorganic Chemistry*, 3e éd., 1958, p. 816.

Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extraction des hexafluoroacétylacétonates alcalins par le nitrobenzène ou le nitrométhane. Homoconjugaison et synergie.* Note (*) de

Mlle **Suzanne Tribalat** et M. **Marcel Grall**, présentée par M. Gaston Charlot.

Par une étude quantitative des équilibres de partage, nous avons atteint les valeurs des constantes de dissociation des énolates alcalins dans chaque solvant organique et montré par ailleurs que l'ion énolate s'y associe à l'énol en un anion dimère dont la constante de formation a été calculée. Ont été aussi obtenues les constantes de dissociation des composés résultant de l'association de cet anion complexe avec les cations alcalins.

Après un travail sur l'extraction sélective des cations alcalins en présence d'anions complexes minéraux, au cours duquel nous avons défini la constante d'échange ionique ([1]), nous avons entrepris une étude d'ensemble avec l'anion d'une β-dicétone, l'hexafluoroacétylacétone. Aucune étude quantitative des équilibres liquide-liquide n'avait été tentée jusqu'à présent dans le cas des énolates alcalins. L'ion énolate basique que nous désignons par R^- est stabilisé par résonance et par effet inducteur des atomes de fluor (pK_A apparent 4,6).

Nous avons comparé deux solvants de constantes diélectriques voisines, nitrobenzène et nitrométhane, considérés comme des solvants dissociants. La détermination des coefficients de partage a été faite à l'aide de radionucléides. Un ensemble de résultats compliqués, parfois surprenants au premier abord, a pu être progressivement interprété.

EXTRACTION DES ÉNOLATES ALCALINS PURS. — L'extraction de ces énolates, que nous désignons par MR, préparés *in situ* par addition de cétone dans le solvant organique à l'hydroxyde correspondant dans l'eau, nous a indiqué que, si la dissociation est totale en phase aqueuse, il n'en est pas de même dans la seconde phase considérée : les coefficients de partage D_M augmentent en effet avec la concentration. Les courbes $D_M = f(R^-)$ sont des droites dont l'ordonnée à l'origine représente la contribution des ions à l'extraction :

$$(1)\qquad D_M = \sqrt{K_{i_M}} + K_{e_M}(R^-), \qquad K_{i_M} = \frac{(\overline{M^+})(\overline{R^-})}{(M^+)(R^-)}, \qquad K_{e_M} = \frac{(\overline{MR})}{(M^+)(R^-)},$$

le rapport K_i/K_e étant égal à la constante de dissociation $\overline{K_d}$ du sel dans le solvant considéré, On atteint ainsi les valeurs des trois constantes lorsque $\overline{M^+}$ et $\overline{MR}$ coexistent. Si la dissociation est trop faible — c'est le cas pour l'énolate de lithium dans les deux solvants et pour celui de sodium dans le nitrobenzène — la constante K_i n'est pas accessible. Nous l'avons alors calculée à partir de $K_{i_{Cs}}$ et des constantes d'échange ionique.

En milieu concentré, les coefficients D sont plus élevés que prévu par la relation ([1]), peut-être par suite de la formation d'un trimère.

EXTRACTION DES ÉNOLATES EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS D'ÉNOL $\overline{HR}$. HOMOCONJUGAISON ÉNOL-ION ÉNOLATE. — L'extraction d'un énolate alcalin (sauf celui de lithium) augmente en présence d'un excès de $\overline{HR}$; nous avons supposé que l'acide $\overline{HR}$ s'associe avec l'anion basique $\overline{R^-}$, l'atome d'hydrogène faisant pont entre les 4 atomes d'oxygène également chargés et la charge négative étant très délocalisée. Cet ion complexe $\overline{HR_2^-}$ serait de plus

susceptible de s'associer comme l'ion simple $\overline{R^-}$ aux cations alcalins mais moins fortement. Soit $\bar{\beta}_H$ la constante de formation de $\overline{HR_2^-}$ dans le solvant, indépendante de la nature du cation extrait :

$$\bar{\beta}_H = \frac{(\overline{HR_2^-})}{(\overline{HR})(\overline{R^-})}.$$

Définissant les deux constantes de dissociation $\bar{k}'_d$ et $\bar{k}_d$ (dont le rapport est $\bar{K}_d$) pour les équilibres :

$$\overline{MHR_2} \rightleftarrows \overline{M^+} + \overline{R^-} + \overline{HR} \quad \text{et} \quad \overline{MHR_2} \rightleftarrows \overline{MR} + \overline{HR},$$

on calcule, en fonction des concentrations expérimentalement connues :

$$(2) \qquad D_M = \frac{(\overline{M^+}) + (\overline{MR}) + (\overline{MHR_2})}{(M^+)} = \sqrt{K_i[1+\bar{\beta}_H(\overline{HR})]} + K_{e_M}(R^-)\left[1 + \frac{(\overline{HR})}{\bar{k}_d}\right],$$

où le premier terme représente l'extraction des ions simples, le second, celle des deux associations.

Nous plaçant d'abord dans des conditions où le premier terme est prépondérant, nous avons pu déterminer une première valeur de $\bar{\beta}_H$ en traçant la droite $D_{Cs}^2 = f(\overline{HR})$, puis au moyen d'une valeur de β_H plus précise, nous avons atteint la participation de $\overline{MHR_2}$ à l'extraction en étudiant la fonction $Y = f(\overline{HR})(\overline{R^-})$:

$$Y = D_M - K_{e_M}(R^-) - \sqrt{K_{i_M}[1+\bar{\beta}_H(\overline{HR})]} = \frac{K_{e_M}}{\bar{k}_d}(\overline{HR})(R^-)$$

qui est une droite dont la pente $K_{e_M}/\bar{k}_d = K_{i_M}/\bar{k}'_d$ permet le calcul des constantes $\bar{k}_d$ et $\bar{k}'_d$ pour chaque cation dans chaque solvant.

Influence de la présence d'un second cation M'^+ *en excès sur l'extraction de* M^+ *en présence de* $\overline{HR}$. — Dans la pratique on ne rencontre jamais le cas de l'extraction d'un cation M^+ pur, ne serait-ce qu'en raison de la nécessité d'introduire un contre-ion M'^+ avec l'anion réactif R^-. Supposons présent un seul cation M'^+ et limitons-nous au cas où les deux simplifications suivantes sont autorisées : (*a*) l'excès du cation M'^+ est tel que sa concentration dans le solvant est très supérieure à celle du premier cation : $(\overline{M'^+}) \gg (\overline{M^+})$; (*b*) $\overline{M^+}$ est l'espèce prépondérante par rapport à $\overline{MR}$ et $\overline{MHR_2}$. Dans ces conditions :

$$(3) \qquad D_M^2 = \frac{K_{i_M}^2}{K_{i_{M'}}}\frac{(R^-)}{(M'^+)}[1+\bar{\beta}_H(\overline{HR})] = K_{e_{M/M'}}.K_{i_M}\frac{(R^-)}{(M'^+)}[1+\bar{\beta}(\overline{HR})],$$

$K_{e_{M/M'}}$ est la constante d'échange ionique relative à l'équilibre :

$$M^+ + \overline{M'^+} \rightleftarrows \overline{M^+} + M'^+.$$

La détermination de $\bar{\beta}_H$ à partir des droites $D_M^2 = f(\overline{HR})$ est plus précise qu'au paragraphe précédent. Par ailleurs, le rapport des carrés des coefficients de partage sans et en présence d'énolate M' R donne directement la valeur de la constante d'échange $K_{e_{M/M'}}$.

Après nous être placés dans le cas particulier où $(R^-) = (M'^+)$, nous avons examiné l'influence nuisible sur l'extraction d'un excès de cation M'^+ (apporté à l'état de chlorure), influence qui s'interprète bien à l'aide de la relation (3).

De ces essais nous retenons la confirmation de notre hypothèse concernant l'existence dans chaque solvant des anions dimères $\overline{HR_2^-}$; ils sont plus stables dans le nitrobenzène que dans le nitrométhane, la constante de formation $\overline{\beta}_H = 15 \pm 3$ dans le nitrométhane et 115 ± 15 dans le nitrobenzène.

A partir de $\overline{\beta}_H$ et $\overline{k}'_d$, on peut calculer la constante de dissociation $\overline{k}''_d$ des espèces $\overline{MHR_2}$ en $\overline{HR_2^-}$ et $\overline{M^+}$.

Dans le tableau suivant figurent les valeurs des différentes constantes pour chaque cation alcalin dans l'un et l'autre solvant.

TABLEAU

		K_i	K_e	$\overline{K}_d$	$\overline{k}_d$	$\overline{k}'_d$	$\overline{k}''_d$
Cs	φ NO_2......	10^{-4}	0,26	$3,8.10^{-4}$	0,1	$3,8.10^{-5}$	$4,4.10^{-3}$
	$MeNO_2$....	$5,3.10^{-2}$	5,8	9.10^{-3}	1,2	$1,1.10^{-2}$	$1,6.10^{-1}$
Rb	φ NO_2.....	$2,5.10^{-5}$	0,16	$1,5.10^{-4}$	0,17	$2,6.10^{-5}$	3.10^{-3}
	$MeNO_2$....	$1,6.10^{-2}$	4,4	$3,6.10^{-3}$	0,26	9.10^{-4}	$1,3.10^{-2}$
K	φ NO_2.....	$4,8.10^{-6}$ (*)	~0,1	~ 5.10^{-5}	~0,35	~$1,7.10^{-5}$	~ 2.10^{-3}
	$MeNO_2$....	$4,9.10^{-3}$	2,3	$2,1.10^{-3}$	~0,5	~$1,1.10^{-3}$	~$1,7.10^{-2}$
Na	φ NO_2.....	$4,5.10^{-8}$ (*)	0,027	$1,7.10^{-6}$	0,23	4.10^{-7}	$4,6.10^{-5}$
	$MeNO_2$....	$1,5.10^{-4}$	1	$1,4.10^{-4}$	0,78	$1,1.10^{-4}$	$1,6.10^{-3}$
Li	φ NO_2.....	10^{-8} (*)	0,12	$8,3.10^{-8}$	–	–	–
	$MeNO_2$....	$1,4.10^{-4}$ (*)	3,8	$2,6.10^{-5}$	–	–	–

(*) Calculé d'après $K_{i_{Cs}}$ et la constante d'échange.

A ce stade, nos résultats concernant le lithium restent encore inexpliqués. Leur interprétation ainsi que les conclusions, récemment exposées par ailleurs ([2]), font l'objet d'une seconde publication.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

([1]) S. Tribalat et M. Grall, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 399; et dans *Solv. Extr. Res. Jerusalem*, 1969, Ed. Kertes et Y. Marcus, John Willey, 1969; M. Grall, *Thèse*, Paris, 1972.

([2]) S. Tribalat et M. Grall, 25e *Congrès I.U.P.A.C.*, Jerusalem, juillet 1975.

Laboratoire de Chimie-Physique
de l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Système* $EuS\text{-}Ga_2S_3$. *Composé* $EuGa_2S_4$ *et produits vitreux*. Note (*) de Mlles **Suzanne Barnier** et **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système $EuS\text{-}Ga_2S_3$ est un quasi-binaire et ne contient qu'un seul composé $EuGa_2S_4$, fondant de façon congruente à 1 215°C. Deux eutectiques l'entourent [$\rho = 0{,}25$, T = 1 003°C et $\rho = 0{,}67$, T = 1 120°C, avec $\rho = EuS/(EuS + Ga_2S_3)$]. Des verres sont obtenus par trempe du liquide au voisinage de chacun des eutectiques. Leur T_g est voisin de 550°C.

Les verres formés dans les systèmes $L_2S_3\text{-}Ga_2S_3$ (L = terres rares) ont été récemment décrits par Loireau-Lozac'h et coll. (1) et Barnier (2). Il nous a paru intéressant de rechercher de semblables phases vitreuses dans les systèmes construits à partir des sulfures d'europium, qui n'étaient pas envisagés dans les travaux précédents. On sait en effet que l'europium ne forme pas de sulfure Eu_2S_3 et que, sur le plan cristallochimique, il se rapproche plus des alcalino terreux que des terres rares. La présente Note est consacrée à la section $EuS\text{-}Ga_2S_3$ du ternaire Eu-Ga-S, et nous présenterons ultérieurement les sections $Eu_3S_4\text{-}Ga_2S_3$ et $EuS_2\text{-}Ga_2S_3$. Afin de bien définir les conditions de formation des verres, nous construisons au préalable le diagramme de phase du système considéré.

Le composé $EuGa_2S_4$ a été étudié, sur le plan cristallographique, par Eholié et coll. (3), qui ont montré son isotypie avec $PbGa_2Se_4$. Mais la structure de ces composés n'a pas été résolue, en raison de la présence constante de macles qui ont jusqu'ici empêché l'interprétation de la surstructure caractéristique de ce réseau. La maille du sous-réseau est orthorhombique, de groupe d'espace $Bbmb$, et a pour paramètres :

$a = 10{,}21$ Å [d'après (3)], $a = 10{,}223$ Å [d'après (4)],

$b = 10{,}36$ Å, $b = 10{,}354$ Å,

$c = 6{,}094$ Å, $c = 6{,}060$ Å.

Ce composé est paramagnétique et suit la loi de Curie-Weiss entre 80 et 300 K. Le moment magnétique (8,06 magnétons de Bohr) est voisin de la valeur théorique. De plus la température de Curie paramagnétique est très petite (−5 K) indice de l'absence d'ordre magnétique à basse température (3).

Le composé $EuGa_2S_4$ est isolant à la température ambiante (3). Il présente une photoluminescence jaune intense par excitation ultraviolette [Donohue et coll. (4)].

Toutes les compositions intermédiaires du système $EuS\text{-}Ga_2S_3$ sont réalisées à partir des sulfures constituants. Le sulfure EuS est préparé par action de sulfure d'hydrogène sur l'oxyde Eu_2O_3 vers 1 200°C dans un four à induction, et le sulfure Ga_2S_3 par action de sulfure d'hydrogène vers 750°C sur l'hydroxyde. Vingt compositions comprises entre Ga_2S_3 et EuS ont été préparées, à partir de mélanges des sulfures précédents par chauffage à 1 200°C en ampoule scellée sous vide, suivie d'une trempe rapide dans l'eau.

L'analyse thermique différentielle est réalisée dans un microanalyseur licence C.N.R.S; 20 mg de produit sont introduits dans une ampoule de silice de 5 ml qui est scellée sous vide. La variation de température est de 5°/mn. La température limite d'utilisation est

de 1 150°C. La température de fusion de $EuGa_2S_4$ a dû être mesurée dans un dispositif Netzsch, qui permet d'atteindre des températures plus élevées, mais qui utilise une quantité de substance voisine de 300 mg.

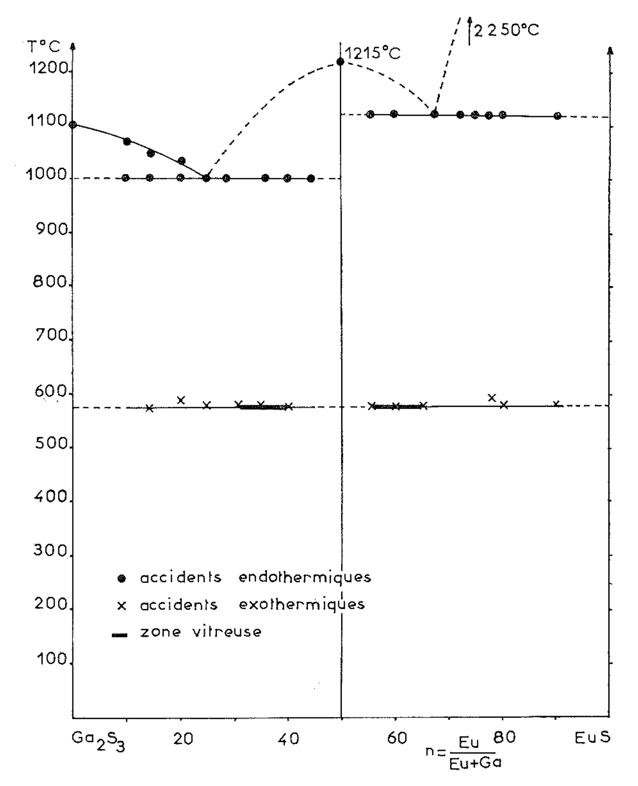


Diagramme de phase du quasi-binaire Ga_2S_3-EuS
et accidents exothermiques obtenus par recristallisation des verres.
Les zones vitreuses sont également indiquées sur la figure.

Le dépouillement des enregistrements, montre un invariant à 1 005°C entre Ga_2S_3 et $EuGa_2S_4$, et un invariant à 1 118°C entre $EuGa_2S_4$ et EuS. La ligne de liquidus est observée dans la région du diagramme riche en Ga_2S_3 de $\rho = 0$ à $\rho = 0{,}28$ (F 1 100° C), mais non du côté riche en EuS (F 2 250°C). Les compositions des eutectiques sont déterminées par la construction de Tammann :

$$T = 1\,005°C \quad \text{et} \quad \rho = 0{,}25,$$

$$T = 1\,118°C \quad \text{et} \quad \rho = 0{,}67,$$

la composition étant définie par le rapport moléculaire $\rho = EuS/(EuS + Ga_2S_3)$.

Le composé $EuGa_2S_4$ fond de façon congruente à 1 215°C.

De façon habituelle, les produits vitreux, s'ils existent, ont des compositions voisines de celles des eutectiques. Mais de plus, dans notre cas, des matériaux vitreux n'apparaissent que si la vitesse de trempe est très rapide : les ampoules de silice doivent être projetées

brutalement dans l'eau, et si la fonte est contenue dans un petit creuset de graphite, lui-même situé à l'intérieur de l'ampoule de silice, aucun verre n'est obtenu.

Les verres se forment dans deux zones distinctes de compositions situées de part et d'autre de $EuGa_2S_4$, mais pas exactement au niveau des eutectiques : ces zones sont dans les deux cas déplacées vers le composé $EuGa_2S_4$. Dans nos conditions expérimentales elles s'étendent de :

$$\rho = 0{,}307\,6 \quad \text{à} \quad \rho = 0{,}4$$

et de

$$\rho = 0{,}555 \quad \text{à} \quad \rho = 0{,}666.$$

En raison de la trempe ces verres sont soumis à de fortes tensions internes, et se brisent en menus fragments dès qu'on les sort de l'ampoule.

Étudiés par ATD, ils présentent vers 570-580°C un fort phénomène exothermique, correspondant à leur recristallisation. Ce phénomène fait intervenir un pic exothermique pour les matériaux vitreux homogènes, et également lorsqu'une phase cristallisée est dispersée dans le verre. Il est à noter que la température de recristallisation est la même dans les deux zones de verre. Par contre, les températures de transition vitreuse T_g n'ont pu être évaluées par ATD que pour les verres riches en Ga_2S_3; le T_g croît de 540 à 560°C à l'intérieur de cette zone, parallèlement à la teneur en EuS.

Alors que le composé $EuGa_2S_4$ est fortement fluorescent lorsqu'on le soumet à un faisceau ultratviolet, les verres ne présentent aucune fluorescence appréciable.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard et J. Flahaut, *Annales de Chimie* (à paraître).
(2) G. Lucazeau et S. Barnier, *Bull. Soc. Chim. Phys.* (à paraître).
(3) R. Eholie, O. Gorochov, M. Guittard, A. Mazurier et J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 747.
(4) P. C. Donohue et J. E. Hanlon, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, p. 137.

Laboratoire
de Chimie minérale structurale, L.A. 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques
de Paris-Luxembourg,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *De l'utilisation de deux techniques récentes pour l'élaboration d'une méthode générale de synthèse des composés benzo [b] furanniques polycycliques et polyhétérocycliques.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent une méthode de synthèse en trois étapes de furocomposés polycycliques et polyhétérocycliques, à partir des dérivés hydroxyméthyléniques de cétones à six chaînons, simples ou complexes : benzo [1.2-*b* : 3.4-*b'*] difuranne, thiéno [2.3-*g*] [1] benzofuranne, thiéno [3.2-*g*] [1] benzofuranne, furo [2.3-*a*] dibenzo furanne et dibenzothiophène, méthyl-5 naphto [1.2-*b*] furanne, phénanthro [1.2-*b*] furanne et phénanthro [4.3-*b*] furanne.

L'importance des composés benzo [*b*] furanniques polycycliques est bien connue ([1]), citons, entre autres, certaines substances naturelles à squelette phénanthro [1.2-*b*] furannique telles les transhinones ([2]) et l'hirundigénine ([3]).

La méthode récemment décrite par nous ([4]) utilisant la réaction de chloroformylation des cétones selon Vislmeier pour la synthèse de composés benzo [*b*] thiophéniques polycycliques n'a pu à ce jour être transposée à la série furannique ([5]).

Par contre, à partir de cétones à six chaînons A, plus ou moins complexes le schéma I permet d'accéder aux composés polycycliques D avec un rendement global de 35 à 55 %. Les dérivés hydroxyméthyléniques B ([6]) sont déshydrogénés au moyen du DDQ selon la technique décrite en séries naphtalénique ([7]) et stéroïdique ([8]). Les *o*.hydroxyaldéhydes C obtenus sont alors condensés selon ([9]) avec un composé de formule générale XCH_2R (X=halogène et R (attracteur d'électron) : $COOC_2H_5$, CHO, $COCH_3$, CN, CONRR, NO_2, etc.) pour donner les furo composés attendus D.

A — $HCO_2C_2H_5$ / CH_3ONa → B (CHOH) — DDQ / Dioxanne → C (OH, CHO) — XCH_2R / K_2CO_3, DMF → D (O, R)

Schéma 1

Dans la présente Note nous étudions la synthèse des hétérocycles de base D (R=H) obtenus facilement à partir des dérivés éthoxy carbonylés en 2 ($R=COOC_2H_5$) (obtenus avec $XCH_2R=Br-CH_2COOC_2H_5$, chauffage 45 mn); hydrolysés et décarboxylés (Cu-quinolénie) avec des rendements quasi quantitatifs.

A partir des cétones suivantes : oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] furanne ([10]), oxo-4 et oxo-7 tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] thiophènes ([11]), oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 dibenzofuranne ([12]), et dibenzothiophène ([13]), méthyl-4 tétralone-1, oxo-1 et oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrènes, bien connues, les dérivés hydroxyméthyléniques correspondants I *a* et *b*, V, VIII *a* et *b*, XII, XV et XVIII ont été obtenus (rendements d'environ 70-75 %). Leur transformation en *o*.hydroxyaldéhydes correspondants: II *a* et *b*, VI, IX *a* et *b*, XIII, XVI et XIX se fait avec environ 80 à 90 % de rendement, dont la purification est parfois laborieuse (chromatographie sur alumine).

La condensation avec le bromacétate d'éthyle ([9]) est rapide [méthode de Rössing modifiée ([1])] et donne les composés éthoxycarbonylés en 2 III *a* et *b*, VII *a*, X *a* et *b*, XIV *a*, XVII *a* et XX *a*, avec un rendement de 75 à 90 % (parfois accompagnés de l'acide correspondant). Les hétérocycles attendus IV *a* benzo [1.2 *b* : 3.4 *b*′] difuranne, IV *b* thiéno [2.3-*g*] [1] benzofuranne, VII *c* thiéno [3.2-*g*] [1] benzofuranne, XI *a* furo [2.3-*a*] dibenzofuranne, (XI *b*) furo [2.3-*a*] dibenzothiophène, XIV *b* méthyl-5 naphto [1.2-*b*] furanne, XVII *b* phénanthro [1.2-*b*] furanne et (XX *b*) phénanthro [4.3-*b*] furanne sont facilement obtenus.

Notons que quelques benzo [*b*] furannes et naphtofurannes ont été récemment obtenus à partir des *o*-hydroxyaldéhydes par Spencer ([14]) à l'aide de carbènes et Holt ([15]) au moyen du méthylide de diméthyl-oxo-sulfonium.

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographies ultraviolette, infrarouge et de RMN.

Description des composés obtenus ([16]) :

(I *a*) $C_9H_8O_3$, huile incolore, $n_D^{20°}$ 1,581 5; phényluréthanne $C_{16}H_{13}O_4N$ paillettes incolores (b. pe.), F 209°. (I *b*) $C_9H_8O_2S$, huile incolore, $n_D^{20°}$ 1,647 7.

(II *a*) $C_9H_6O_3$, paillettes incolores (a), F 58,5°; DNPh $C_{15}H_{10}O_6N_4$, paillettes rouges (a), F_{inst} 314°. (II *b*) $C_9H_6O_2S$, aiguilles incolores (a), F 110°.

(III *a*) $C_{13}H_{10}O_4$, $É_{0,9}$ 158°, paillettes incolores (MeOH), F 96,5°; acide correspondant $C_{11}H_6O_4$, paillettes incolores (a), F_{inst} 260°.

(III *b*) $C_{13}H_{10}O_3S$, $É_{2,8}$ 190°, paillettes incolores (a), F 85°; acide correspondant $C_{10}H_6O_3S$, paillettes incolores (a), F 136°.

(IV *a*) $C_{10}H_6O_2$, $É_{1,1}$ 84,5° huile incolore d'odeur anisée, $n_D^{20°}$ 1,600 8; picrate $C_{16}H_9O_9N_3$, paillettes jaunes (a. a.), F 105°; TNF $C_{23}H_{11}O_9N_3$, paillettes orangées (a. a.), F 130°. Dans cette série seul le dérivé diméthylé en 3.8 a été préparé ([17]).

(IV *b*) $C_{10}H_6OS$, $É_2$ 140°, aiguilles incolores (MeOH), F 39°; picrate $C_{16}H_9O_8SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 125°; TNF $C_{23}H_{11}O_8SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 167°. (V) $C_9H_8O_2S$, $É_{1,1}$ 148°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,657 0; phényluréthanne $C_{16}H_{13}O_3SN$ paillettes incolores (b. pe.), F 213°. (VI) $C_9H_6O_2S$, $É_1$ 144°, paillettes beiges (a), F 84,5°. (VII) $C_{13}H_{10}O_3S$, $E_{0,75}$ 191°, paillettes incolores (a), F 130°; acide correspondant. (VII *b*) $C_{11}H_6O_3S$ paillettes incolores (alcool), F_{inst} 271°. (VII *c*) $C_{10}H_6OS$, $É_{1,1}$ 115°, huile incolore, $n_D^{20°}$ 1,662 9; picrate $C_{16}H_9O_8SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 143°; TNF $C_{23}H_{11}O_8SN_3$ paillettes rouges (a. a.), F_{inst} 174°.

(VIII *a*) $C_{13}H_{10}O_3$, paillettes jaunes (b. pe.), F 82,5°. (VIII *b*) $C_{13}H_{10}O_2S$, paillettes beiges (a. aq.), F 68,5°. (IX *a*) non isolé pur. (IX *b*) $C_{13}H_8O_2S$, paillettes brun jaune (a), F 106,5°.

(X *a*) $C_{17}H_{12}O_4$ paillettes jaune pâle (b. pe.), F 107°; acide correspondant $C_{15}H_8O_4$ cristaux incolores (a. aq.), F_{inst} 277°. (X *b*) $C_{17}H_{12}O_3S$, $É_{1,9}$ 235° paillettes incolores (MeOH), F 125°; acide correspondant non isolé pur.

(XI *a*) $C_{14}H_8O_2$, $É_{0,7}$ 158°, paillettes beiges (MeOH aq.), F 112°; picrate $C_{20}H_{11}O_9N_3$, paillettes jaune d'or (a. a.), F 102,5°; TNF $C_{27}H_{13}O_9N_3$, aiguilles rouges (a. a.), F_{inst} 192°.

(XI *b*) $C_{14}H_8OS$, paillettes beiges (MeOH aq.), F 91°; TNF $C_{27}H_{13}O_8SN_3$ paillettes rouges (a. a.), F_{inst} 204°.

(XII) $C_{12}H_{12}O_2$, $É_{0,9}$ 122°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,620 5; phényluréthanne $C_{19}H_{17}O_3N$, paillettes incolores (b. pe.), F 168°.

(XIII) $C_{12}H_{10}O_2$, $E_{1,3}$ 135°, aiguilles jaunes (MeOH), F 68°; DNPh $C_{18}H_{14}O_5N_4$, paillettes grenat (a), F_{inst} 177°.

(XIV *a*) $C_{16}H_{14}O_3$, $É_{2,2}$ 135°, paillettes incolores (MeOH), F 90°; acide correspondant non isolé pur. (XIV *b*) $C_{13}H_{10}O$ $É_{1,3}$ 145°, huile jaune pâle, $n_D^{20°}$ 1,638 8; picrate $C_{19}H_{13}O_8N_3$, paillettes orangées (a. a.), F 126°; TNF $C_{26}H_{15}O_8N_3$, paillettes rouge sang (a. a.), F 180°.

(XV) $C_{15}H_{12}O_2$, paillettes jaunes (a), F 83,5°. (XVI) $C_{15}H_{10}O_2$, paillettes jaune pâle (a), F 128°; DNPh $C_{21}H_{14}O_5N_4$, paillettes rouges (b. a.) F_{inst} 333°.

(XVII *a*) $C_{19}H_{14}O_3$, $É_{0,85}$ 230°, paillettes incolores (a), F 124,5°; acide correspondant non isolé pur. (XVII *b*) $C_{16}H_{10}O$, $E_{1,1}$ 185°, paillettes incolores (a), F 112,5°; picrate $C_{22}H_{13}O_8N_3$, paillettes rouge orangé (a. a.), F 163°; TNF $C_{29}H_{15}O_8N_3$, paillettes rouges (a. a.), F_{inst} 218°. Dans cette série le dérivé méthylé en 1 est connu ([18]).

(XVIII) $C_{15}H_{12}O_2$, paillettes jaunes (pe.), F 40°. (XIX) $C_{15}H_{10}O_2$, paillettes brun jaune (b. pe.), F 109°.

(XX *a*) $C_{19}H_{14}O_3$, $E_{2,2}$ 252° paillettes incolores (MeOH), F 79°; acide correspondant $C_{17}H_{10}O_3$, cristaux incolores (MeOH), F_{inst} 290°.

(XX *b*) $C_{16}H_{10}O$, $É_{2,2}$ 198°, paillettes jaune pâle (MeOH aq.), F 82°; picrate $C_{22}H_{13}O_8N_3$, paillettes rouge orangé (a. a.), F 170°; TNF $C_{29}H_{15}O_8N_3$, paillettes orangées (a. a.), F_{inst} 219°. Dans cette série le dérivé méthylé en 2 est connu ([19]).

(*) Séance du 5 janvier 1976.

(1) P. Cagniant et D. Cagniant, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 18, 1975, p. 338 à 481, Academic Press, New York.

(2) T. Hayashi et H. Kakisawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, (6), 1970, p. 1897.

(3) K. Stockel, W. Stöcklin et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 1429.

(4) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 393.

(5) P. Cagniant et G. Kirsch, Recherches inédites.

(6) J. Mathieu et J. Weill-Raynal, *Introduction of One Functionnal Carbon Atom*, I, 1973, p. 178-182, G. Thieme Éd.

(7) A. K. Das Gupta et R. M. Chatterje, *Indian J. Chem.*, 11, (7), 1973, p. 707.

(8) A. A. Shishkina, T. I. Ivanenko, V. M. Rzhneznikov et K. K. Pivnitskii, *Khim. Farm. Zh.*, 8, (1), 1974, p. 7.

(9) L. Rene et R. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 2355.

(10) E. Bisagni, J.-P. Marquet, J.-D. Bourzat, J.-P. Pepin et J. André-Louisfert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4041.

(11) P. Cagniant et G. Merle, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1784.

(12) J. N. Chatterjea, *J. Indian Chem. Soc.*, 34, 1957, p. 306.

(13) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 948.

(14) S. T. Murayama et T. A. Spencer, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4479.

(15) B. Holt et P. A. Lowe, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 683.

(16) Abréviations : trinitro-2.4.7 fluorénone : TNF; dinitro-2.4 phénylhydrazone : DNPh ; alcool : a; alcool absolu : a.a.; benzène : b; éther de pétrole : p. e.

(17) D. B. Limaye et T. B. Panse, *Chemical Abstracts*, 36, 1942, p. 1037.

(18) S. Tanaka et S. Kawai, *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1959, p. 1183.

(19) A. L. Wilds et W. J. Close, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 83.

U.E.R. des Sciences exactes et naturelles
de l'Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'oxazolines par action des amidures alcalins sur les cétones α-chlorées dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de MM. **Marcel Miocque**, **Claude Combet-Farnoux**, **Jean-François Girardeau** et **Hervé Galons**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réaction de trois cétones α-chlorées avec l'amidure de sodium ou de lithium dans l'ammoniac liquide engendre des oxazolines substituées dont la structure et la réactivité sont étudiées. Un mécanisme de formation est proposé.

Le comportement des cétones α-halogénées vis-à-vis de l'ammoniac et des amidures n'a pas été systématiquement étudié. Stevens et coll. [1] ont observé, par action de l'ammoniac sur la bromoisobutyrophénone, la formation d'un imino-alcool **1** [schéma (I)], résultant, selon les auteurs, de l'ouverture d'un aminoépoxyde intermédiaire qui n'a pas été isolé :

$$\text{(I)}\qquad C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-Br \xrightarrow{NH_3} C_6H_5-\underset{\underset{H\diagup N}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH.$$

1

D'autre part, la monobromoacétophénone réagit dans le même solvant avec l'amidure de sodium pour former du dibenzoyléthylène **2** [schéma (II)] [2].

$$\text{(II)}\qquad C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br \xrightarrow{NaNH_2} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5.$$

2

Nous avons constaté que les cétones α-chlorées **3**, **4** et **5**, traitées par un amidure alcalin (sodium ou lithium) en quantité équimoléculaire dans l'ammoniac liquide, donnaient naissance, avec des rendements variables, à des composés basiques stables **6**, **7** et **8** dont nous avons étudié la structure.

L'analyse élémentaire montre que ces produits ne sont pas du type **1** ou **2**. Elle fait apparaître, dans les trois cas, la présence d'un azote pour deux oxygènes. Les spectres en infrarouge mettent en évidence la présence d'une fonction alcool : dans le cas du composé **7**, absorption à 3 635 cm^{-1} (OH libre) et 3 490 cm^{-1} (liaison hydrogène intramoléculaire); bande large de 3 200 à 3 400 cm^{-1} disparaissant par dilution (liaison hydrogène intermoléculaire). On observe, en outre, une absorption à 1 655 cm^{-1} pour **6** et **8** et à 1 635 cm^{-1} pour **7**. Cet élément oriente vers une fonction imine qui serait conjuguée, dans le composé **7**, avec un noyau benzénique. Les spectres de RMN montrent la présence d'un seul proton échangeable (OH ou NH).

Ces données, confrontées à celles de la spectrographie de masse, nous ont amenés à proposer les formules **6**, **7** et **8** comportant un cycle oxazoline [schéma (III)] :

(III)

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Cl \xrightarrow[NH_3]{NaNH_2 \text{ ou } LiNH_2}$$ (oxazoline : cycle N=C(R)–CH₂–O–C(R)(CH₂OH))

3 : R = $-CH_3$, Rdt 15 %; **6** : $É_{0,4}$ 88°C;
4 : R = $-C_6H_5$, Rdt 62 %; **7** : F 83°C;
5 : R = $-CH_2-C_6H_5$, Rdt 66 %; **8** : F 94°C.

Nous avons vérifié cette hypothèse structurale par un examen plus complet des données spectrographiques, et constaté qu'elle s'accordait avec la réactivité de ces composés.

Le spectre de masse de **8** comporte, outre le pic de masse (m/e = 281), des pics correspondant au départ de restes benzyle (M−91) et d'un groupement $-CH_2OH$ (M−31)

Le spectre de ^1H RMN de **8** ($CDCl_3$) comporte quatre groupes de deux protons attribuables à des $-CH_2-$ non couplés avec des hydrogènes de carbones voisins (tableau; δ/TMS) :

8 : $C_6H_5-CH_2$ (b), (d), N, O, $C_6H_5-CH_2$ (a), CH_2OH (c)

TABLEAU

singulet à $3,05.10^{-6}$ (*a*)
singulet à $3,55.10^{-6}$ (*b*)
singulet à $3,75.10^{-6}$ (*c*)
deux doublets ($3,90.10^{-6}$ et $4,35.10^{-6}$) : protons (*d*);
J = 14 Hz.

Des spectres plus simples sont observés dans le cas de **6** : absence de (*b*) et (*a*); présence de deux signaux méthyle à 1,35 et à $2,08.10^{-6}$. En ce qui concerne **7** on note un massif aromatique complexe. On observe en outre, dans tous les cas, dans la région de 2 à 3.10^{-6}, le signal d'un proton échangeable par action de l'eau lourde.

La réactivité des oxazolines **6**, **7** et **8** est en accord avec les structures proposées.

L'action de l'acide chlorhydrique à température ambiante, en milieu anhydre, conduit à des chlorhydrates cristallisés stables.

Le traitement à l'ébullition de **7** et **8** par l'acide chlorhydrique 5 N pendant 2 h, entraîne une rupture du cycle avec élimination d'azote et formation de deux molécules de cétols **9** et **10** [schéma (IV)] :

(IV)

oxazoline (R, N, O, R, CH_2OH) $\xrightarrow{2H^\oplus}$ H−N⊕ … ⊕O−H (R, CH_2OH) ⟶ H−N⊕ … $\overline{O}$−H, ⊕CH_2 (R, CH_2OH)

$\xrightarrow[+H_2O]{-2H^\oplus}$ $\left\{ R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_2OH \;;\; R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2OH \right\}$ → $2R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$

9 : R = $-C_6H_5$
10 : R = $-CH_2C_6H_5$

L'hydrure d'aluminium-lithium, employé à froid en quantité équimoléculaire, réduit les oxazolines **7** et **8** dissoutes dans l'éther anhydre, en oxazolidines **11** et **12** qui ne présentent plus la fréquence infrarouge de la fonction imine, mais dont le spectre de RMN comporte un proton échangeable supplémentaire [schéma (V)] :

(V)

11 : R = $-C_6H_5$

12 : R = $-CH_2C_6H_5$

On peut admettre, pour rendre compte du processus de formation des oxazolines étudiées, un schéma comportant un intermédiaire à structure d'aminoépoxyde (VI *a*) déjà invoqué par Stevens et coll. ([1]). Cet intermédiaire, métallé par l'amidure, attaquerait une seconde molécule de cétone chlorée pour former (VI *b*), puis le diépoxyde (VI *c*). Ce dernier, par perte d'un proton, subirait un réarrangement conduisant à la structure d'oxazoline [schéma (VI)] :

(VI)

(*) Séance du 12 janvier 1976.

([1]) C. L. Stevens, P. Blumbergs et M. Munk, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 331.

([2]) M. S. Kharash, W. Wudenberg et E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1276.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie,
3, *rue Jean-Baptiste-Clément,*
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés silylés dérivés du résorcinol.*
Note (*) de M. **Joël Massé**, Mlle **Éliane Parayre** et M. **Christian Warolin** (1), présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons la synthèse d'un analogue silicié de la terbutaline. Il est obtenu par condensation du (tryméthyl) chlorométhylsilane avec la diméthoxy 3,5 ou dibenzyloxy bromoacétophénone.

La chimie et la pharmacologie de médicaments bronchodilatateurs ont conduit depuis plusieurs années à la synthèse de produits β-sympathomimétiques dont certains sont utilisés en thérapeutique : molécules dérivées de catécholamines et du résorcinol ou bien des produits plus récents, de structure différente.

La bronchodilatation provoquée par ces molécules a été étudiée par divers auteurs [(2), (7)]. L'efficacité et la durée d'action paraissent les meilleures pour le fénotérol et la terbutaline. Par contre, des effets secondaires se manifestent, en particulier, au niveau de l'augmentation de la fréquence cardiaque et cela particulièrement avec la terbutaline :

Terbutaline.

Le travail que nous décrivons ici, est la synthèse d'un analogue de la terbutaline, possédant un groupement (triméthylsilyl) méthyle à la place du groupement tertiobutyle, puisqu'il apparaît que l'encombrement important du groupement carboné fixé sur l'atome d'azote correspond à une meilleure activité dilatatrice de la molécule [(2), (6)].

SYNTHÈSE DU (DIHYDROXY 3.5-PHÉNYL) - 1 (TRIMÉTHYLSILYL) MÉTHYL AMINO-2 ÉTHANOL :

1

Ce composé a été obtenu par condensation de l'amine siliciée **2** avec la bromocétone **3** selon la réaction suivante.

3 + 2 ⟶ 1 (sous forme de bromhydrate)

R_1 = Me ou CH_2Ph ou H.

SYNTHÈSE DE L'AMINE SILICIÉE 2. — Elle a été obtenue par action du (chlorométhyl) triméthylsilane sur la benzylamine en excès (10). Le rendement est de 65 % ($É_{15}$ 110°). La triméthylsilyl méthylamine a également été synthétisée par la méthode de Gabriel mais sa condensation ultérieure avec la bromocétone **3** conduit à des polymères.

SYNTHÈSE DE LA BROMOCÉTONE 3. — La bromocétone 3 avec $R_1 = CH_2Ph$ avait déjà été obtenue [11]. Nous avons repris sa synthèse par une voie différente ainsi que celle pour laquelle R_1 = Me.

SYNTHÈSE DE LA DIMÉTHOXY-3.5 OU DIBENZYLOXY-3.5 ACÉTOPHÉNONE. — Ces deux cétones ont été obtenues en traitant l'acide correspondant soit par un équivalent de méthyllithium et d'hydrure de lithium dans le premier cas ou bien par deux équivalents de CH_3Li dans le cas de l'acide dibenzylé [12].

$$(R_1O)_2C_6H_3-CO_2H \xrightarrow[CH_3Li]{LiH} (R_1O)_2C_6H_3-CO-CH_3 \text{ — Rdt 95 \%}$$

R_1 = Me, F = 42°

R_1 = benzyle F = 61°

Dans les deux cas un excellent rendement permet l'accès à ces cétones dont les caractéristiques sont identiques à celles de la littérature [11].

SYNTHÈSE DES BROMOCÉTONES DE STRUCTURE 3. — Elles sont obtenues (R = Me ou $PhCH_2$) par bromation des cétones correspondantes par le brome, à froid, dans l'éther anhydre et en présence de chlorure d'aluminium.

$$(R_1O)_2C_6H_3-CO-CH_3 + Br_2 \xrightarrow[-20°C]{Et_2O} (R_1O)_2C_6H_3-CO-CH_2Br$$

R_1 = Me, F 58°; $R_1 = CH_2Ph$, F 66°; Rdt 40 à 60 %.

Si la bromation a lieu dans le méthanol ou le tétrachlorure de carbone, elle se fait sur le noyau aromatique et conduit au produit suivant :

$$(R_1O)_2C_6HBr_2-CO-CH_3$$

CONDENSATION DE L'AMINE **2** AVEC LA BROMOCÉTONE **3** :

$$(R_1O)_2C_6H_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2Br + (CH_3)_3Si-CH_2-NH-CH_2Ph \dashrightarrow (R_1O)_2C_6H_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{CH_2Ph}{\overset{|+}{N}}H-CH_2-Si(CH_3)_3 \ Br^-$$

4 Rdt 64%

a R_1 = Me

b $R_1 = CH_2Ph$

La condensation a lieu dans le benzène et est rapide, au contraire de ce qui est décrit pour la terbutaline [11]. Le bromhydrate de (triméthylsilyl) méthylbenzylamine précipite par addition d'éther et est filtré. Après concentration le produit **4** cristallise. Ses caractéristiques sont les suivantes :

4 *a* R_1 = Me, $F_{alcool/éther}$ 165°.

Infrarouge : $\nu_{C=O}$ à 1 685 cm^{-1}; $\nu \gt\overset{+}{N}H$ à 2 400 cm^{-1}.

RMN : $(CH_3)_3$ Si à $\delta = 0.10^{-6}$ (pris comme référence); $N-\underline{CH_2}-Si$ à $\delta = 2,85$ (singulet élargi); $\underset{\underset{\displaystyle C}{\|}}{O}-\underline{CH_2}-N$ à $\delta = 4,30$ (singulet élargi); $Ph-\underline{CH_2}-N$ à $\delta = 4,45$ (singulet élargi).

Analyse : $C_{21}H_{30}O_3NSiBr$, calculé %, C 54,7; N 3,10; trouvé %, C 54,20; N 3,00.

4 *b* $R_1 = CH_2Ph$, $F_{\text{alcool/éther}}$ 155°.

Infrarouge ($CHCl_3$) : $\nu_{C=O}$ à 1 690 cm^{-1}.

RMN (CD_3OD) : $-\underline{CH_2}Si$ à $\delta = 2,74.10^{-6}$ (singulet); $-O-\underline{CH_2}Ph$ à $\delta = 4,87$ (singulet); $N-\underline{CH_2}-Ph$ à $\delta = 7,1$ (singulet).

Analyse : $C_{33}H_{38}NO_3SiBr$ calculé %, C 64,5; H 6,35; N 2,28; trouvé %, C 64,51; H 6,33; N 2,16.

Le produit diméthoxylé **4** *a* est déméthylé par ébullition 4 h avec de l'acide bromhydrique à 40 %. Le produit dihydroxylé correspondant **5** *a* cristallise par refroidissement et concentration.

$F_{\text{éthanol/éther}}$ 215°, Rdt 44 %.

Infrarouge : $\nu_{C=O}$ à 1 685 cm^{-1}.

En RMN disparition des méthyles (méthoxy).

Analyse : $C_{19}H_{26}O_3NSiBr$ calculé %, C 54; H 6,15; N 3,30; trouvé %, C 52,6; H 6,16; N 3,10.

Le produit final **1** est obtenu par hydrogénation à 50° et sous 25 bar, soit du composé dihydroxylé **5** *a*, soit de son dérivé dibenzyloxy **4** *b* en présence de palladium 10 % sur charbon.

Le mélange résultant est chromatographié sur colonne de gel de silice (60-200 mesh) et élué par l'éthanol. Le composé **1** est récupéré sous forme de bromhydrate, produit très hydroscopique en paillettes. Dans les deux cas, le rendement est de l'ordre de 75 %.

Infrarouge (fondu) ν_{OH} à 3 000-3 500 cm^{-1}; $\nu\,(CH_3)_3Si$ à 1 250 cm^{-1}.

RMN (CD_3OD) sans TMS $(CH_3)_3Si$ à $\delta = 0$ (référence); $\underline{CH_2}-Si$ à $\delta = 2,34$ (s); $-\underline{CH_2}-N^+$ à $\delta = 2,90$ (multiplet).

$\underline{H}$ aromatiques à $\delta = 6$ et $6,15.10^{-6}$.

Analyse : $C_{12}H_{22}O_3NSiBr$, Calculé %, C 42,9; H 6,55; trouvé %, C 42,65; H 6,66.

Si l'hydrogénation n'est pas totale, on récupère le produit cétonique

HO
O
C—CH2—NH2—CH2—Si(CH3)3
Br⁻
HO

qui lui, n'est pas hygroscopique, F 250°C, dont les spectres sont en accord avec cette structure.

(*) Séance du 5 janvier 1976.

(1) Avec la collaboration technique de Marie-Louise Boulet.

(2) A. MINETTE, *Rev. Inst. Hyg. Mines*, 25, 1970, p. 211; *Bull. Physio. path. resp.*, 8, 1972, p. 711.
(3) F. G. VAN DER BRINK, *Bull. Physio. path resp.*, 8, 1972, p. 475.
(4) G. M. STERLING, *Bull. Physio. path. resp.*, 8, 1972, p. 491.
(5) J. BERGMAN, H. PERSSON et K. WETTERLIN, *Experentia*, 25, 1969, p. 899.
(6) M. C. S. KENNEDY et E. POSNER, Communication orale, Congrès, Dublin.
(7) H. T. NILLSSON, K. PERSSON et K. TEGNER, *Xenobiotica*, 2, 1972, p. 363 et 375.
(8) D. S. DAVIES, *Bull. Physio. path resp.*, 8, 1972, p. 679.
(9) H. PERSSON et T. OLSSON, *Acta. Med. Scand. Suppl.*, 512, 1970, p. 11.
(10) J. E. NOLL, J. L. SPEIER et B. F. DAUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3869.
(11) DRACO, Brevet britannique 1.1996.30, Swed. appl., 19-10-1966.
(12) T. M. BARE et H. O. HOUSE, *Organic syntheses*, 49, 1969, p. 81.

J. M. et E. P. :
G.E.R.A.P.,
Centre universitaire,
avenue de Villeneuve,
66025 *Perpignan;*

C. W. :
Laboratoire Joullié,
42, *rue Sadi-Carnot*,
92803 *Puteaux.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Expression de l'enthalpie libre totale d'excès d'un système binaire électrolytique. Application au calcul du coefficient osmotique d'un électrolyte.* Note (*) de MM. **José-Luis Cruz** et **Henri Renon**, transmise par M. Edmond-A. Brun.

Une nouvelle expression de la fonction enthalpie libre totale d'excès d'un système électrolytique binaire est proposée. Elle se caractérise par le choix du modèle N.R.T.L. (Non Random Two Liquids) pour la prise en compte des interactions à courte distance. L'application au cas particulier de la dissociation totale conduit à une expression possédant quatre paramètres d'ajustement. On donne, comme exemple de grandeur pouvant être déduite de cette fonction, l'expression du coefficient osmotique de l'électrolyte.

Dans une précédente Note ([1]), avait été proposée une expression de l'enthalpie libre totale d'excès G^E de systèmes binaires électrolytiques. Cette fonction était composée de la somme de deux termes. Le premier, traduisant les interactions de type coulombien à longue distance entre espèces chargées, était une expression du travail électrique total de charge des ions dans la solution. Le second était un terme de van Laar, appliqué au système quaternaire formé de N_S moles de solvant inerte S, N_{AB} moles d'électrolyte non dissocié AB, N_{A^+} moles de cations A^{Z^+} et N_{B^-} moles d'anions B^{Z^-}.

Le choix du modèle N.R.T.L. ([2]), pour représenter ce second terme, conduit à une expression de G^E qui représente mieux les propriétés d'équilibre thermodynamique. L'application de ce dernier modèle au système quaternaire, cité précédemment, augmente la « flexibilité » des ajustements de données expérimentales. Ceci permet, à qualité de représentation égale, de simplifier l'expression du travail électrique total de charge, $W^{\text{élec.}}$.

En effet, dans tous les domaines de concentration étudiés pour de nombreux systèmes, la qualité de la représentation des données expérimentales n'est pas améliorée par l'utilisation d'un modèle à deux structures tel que celui de Lietzke-Stoughton-Fuoss ([3]). La partie électrique de G^E retenue est la somme du terme de Debye-Huckel précédemment utilisé, et du travail électrique total de charge pour transférer tous les ions d'un milieu dont la constante diélectrique est celle du solvant à un milieu où elle prend la valeur de la constante diélectrique macroscopique de la solution.

Des hypothèses simplificatrices sont proposées afin de réduire le nombre de paramètres du modèle N.R.T.L. appliqué au quaternaire envisagé. Guidés par les travaux de Franks ([4]) concernant la structure des cosphères entourant les ions, nous supposons que l'environnement immédiat des ions est uniquement constitué de molécules de solvant. Sont ainsi négligées les interactions à courte distance entre ions ainsi que celles pouvant exister entre un ion et une molécule d'électrolyte non dissociée.

Ces hypothèses, ainsi que la condition de neutralité électrique, permettent d'écrire l'expression de l'enthalpie libre totale d'excès sous la forme

$$G^{E}_{\text{dissym}} = -\frac{\varepsilon^2 N (N_{A^+} Z_+^2 + N_{B^-} Z_-^2)}{D_S} \frac{K}{(\dot{a} K)^3}\left[\frac{1}{2}(\dot{a} K)^2 - \dot{a} K + \ln(1+\dot{a} K)\right]$$
$$+ \frac{\varepsilon^2 N}{2}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_S}\right)\left(\frac{N_{A^+} Z_+^2}{r'_+} + \frac{N_{B^-} Z_-^2}{r'_-}\right)$$
$$+ \frac{N_{AB} N_S C_{S-AB} G_{S-AB}}{N_S G_{S-AB} + N_{AB}} + N_S\left(\frac{N_{A^+} A_1 + N_{AB} C_{AB-S} G_{AB-S}}{N_{A^+} A_2 + N_{AB} G_{AB-S} + N_S}\right) - N_{A^+} A_1,$$

C_{i-j} et G_{i-j} représentent les paramètres N.R.T.L. d'interaction entre une molécule i et une molécule j. Les paramètres A_1 et A_2 ont la signification suivante :

$$A_1 = C_{A^+-S} G_{A^+-S} + \frac{\nu_-}{\nu_+} C_{B^--S} G_{B^--S},$$

$$A_2 = G_{A^+-S} + \frac{\nu_-}{\nu_+} G_{B^--S}.$$

Le détail de la définition des autres variables est donné en référence (1).

L'expression du G^E est dite « dissymétrique » parce que les coefficients d'activité, obtenus par dérivation partielle, ont le comportement suivant :

$$\gamma_{A^+} \to 1 \quad \text{quand} \quad \xi_{A^+} \to 0 \qquad \text{et} \qquad \gamma_{AB} \to 1 \quad \text{quand} \quad \xi_{AB} \to 1,$$
$$\gamma_{B^-} \to 1 \quad \text{quand} \quad \xi_{B^-} \to 0 \qquad \text{et} \qquad \gamma_{S} \to 1 \quad \text{quand} \quad \xi_{S} \to 1.$$

Pour les espèces non dissociées, l'état de référence est un état liquide du constituant pur non dissocié à la température de l'équilibre et à une pression de référence choisie. Pour les ions, avec des conditions de température et de pression similaires, ont été choisis des états à dilution infinie et à charge électrique nulle.

L'application de ce modèle, à la représentation des coefficients d'activités des diverses espèces ou au coefficient osmotique de l'électrolyte, nécessite, lors de la recherche des meilleurs paramètres d'ajustement, que soit satisfaite l'équation d'équilibre de dissociation. Pourvu que l'on connaisse la valeur de la constante de dissociation ou le coefficient de dissociation en un point, un processus itératif permet de calculer en tout point le coefficient de dissociation de l'électrolyte et d'évaluer le nombre de moles de chaque espèce.

Cette difficulté ne se présente pas lorsqu'une dissociation totale est supposée. Dans ce cas, les relations font intervenir les fractions molaires stœchiométriques de AB et S et le terme d'interaction non ionique N.R.T.L. prend une forme simple. A titre d'exemple, pour une dissociation totale, le coefficient d'activité du solvant S devient :

$$\ln \gamma_S = -\frac{\varepsilon^2 |Z_+ Z_-| \nu}{D_S k T V} \frac{K}{(\dot{a} K)^3}\left[-\frac{1}{2}\dot{a} K + \ln(1+\dot{a} K) - \frac{1}{2}\frac{\dot{a} K}{(1+\dot{a} K)}\right]\bar{v}_S N^0_{AB}$$
$$-\frac{\varepsilon^2}{2 k T D^2}\left(\frac{\nu_+ Z_+^2}{r'_+} + \frac{\nu_- Z_-^2}{r'_-}\right) N^0_{AB}\left(\frac{\partial D}{\partial N_S}\right)_{T, P, N_{A^+}, N_{B^-}}$$
$$+\left[\frac{N^0_{AB} \nu_+ A_1}{N^0_{AB} \nu_+ A_2 + N_S} - N_S \frac{N^0_{AB} \nu_+ A_1}{(N^0_{AB} \nu_+ A_2 + N_S)^2}\right]\frac{1}{RT}.$$

Le volume partiel molaire du solvant $\bar{v}_S$ est obtenu par dérivation partielle de l'expression choisie pour le volume total V de la solution :

$$V = v^0_{AB} N^0_{AB} + v^0_S N_S + (N^0_{AB} + N_S) x_{AB} x_S v^E.$$

La grandeur v^E est obtenue à partir de données expérimentales de masses volumiques. D représente la constante diélectrique moyenne entourant les espèces ioniques solvatées ayant pour rayons r'_+ et r'_-. Cette valeur est d'autant plus proche de la valeur de la constante diélectrique de la solution que les valeurs r'_+ et r'_- sont exactes. En outre, plus la présence des ions perturbe la structure du solvant qui les entoure, plus cette grandeur s'éloigne de la valeur de la constante diélectrique macroscopique de la solution. Il est, par conséquent, nécessaire de choisir une expression de D paramétrée.

Nous proposons une expression semi-empirique apparentée à la loi de variation présentée par Kirkwood ([4]). Elle admet comme cas particuliers les lois de Wyman ([5]) et Hasted-Ritson-Collie ([6]) :

$$D = D_S + \varphi'_{AB}(D_{AB} - D_S) + \frac{\varphi'_{AB}(1-\varphi'_{AB})}{\varphi'_{AB} A_3 + v^0_{AB}/[2\,000\,\bar{\delta} - (D_{AB} - D_S) v^0_{AB}]},$$

φ'_{AB} représente la fraction volumique de l'électrolyte, $\bar{\delta}$ le paramètre de Hasted, A_3 un paramètre ajustable et D_{AB} le second paramètre d'ajustement qui doit être voisin de la constante diélectrique de l'électrolyte pur dans le cas où il est liquide dans les mêmes conditions de température et de pression.

On obtient directement le coefficient osmotique φ_{AB} à partir du coefficient d'activité du solvant

$$\varphi_{AB} = -\frac{1\,000 \ln(\gamma_S \xi_S)}{\nu M_S m^0_{AB}} \qquad \text{avec} \quad \xi_S = \frac{N_S}{N^0_{AB}\nu + N_S},$$

M_S est la masse molaire du solvant en grammes par mole, M^o_{AB} la molalité de l'électrolyte en moles par kilogramme de solvant.

En conclusion, l'hypothèse de dissociation totale conduit à une expression de la fonction enthalpie libre totale d'excès possédant quatre paramètres d'ajustement. Nous avons présenté la relation permettant de calculer le coefficient osmotique de l'électrolyte. On obtient, par différenciation, le coefficient d'activité ionique moyen ainsi que le coefficient d'activité vrai de l'électrolyte. L'application, au traitement de nombreuses données expérimentales, montre qu'il est superflu de prendre en compte une dissociation partielle, pour obtenir une qualité de représentation équivalente ou supérieure à celle que l'on atteint avec des modèles tels que ceux de Haase ([7]), Correa et Vera ([8]) ou Stokes et Robinson ([9]), sur des systèmes d'eau-électrolytes forts tels que eau-sels et eau-acides minéraux (par exemple : eau-NaCl, eau-LiCl et eau-HCl, eau-HNO_3, eau-HBr, eau-HI).

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) J. L. Cruz et H. Renon, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 421.
(2) H. Renon et J. M. Prausnitz, *AIChE. J.*, 14, n° 1, 1968, p. 135.

([3]) H. H. LIETZKE, R. W. STOUGHTON et R. M. FUOSS, *Proc. of the National Acad. of Sc. U.S.A.*, 59, n° 1, janvier 1968.

([4]) F. FRANKS ed., *Water, a Comprehensive Treatise*, 2-3, Plenum Press, New York, 1973.

([5]) J. WYMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1482.

([6]) J. B. HASTED, D. M. RITSON et C. H. COLLIE, *J. Chem. Phys.*, 16, n° 1, 1948.

([7]) R. HAASE, *Angew. Chem. 77 jahrg.*, n° 12, 1965.

([8]) H. A. CORREA et J. H. VERA, *Can. J. Chem. Eng.*, 53, avril 1975.

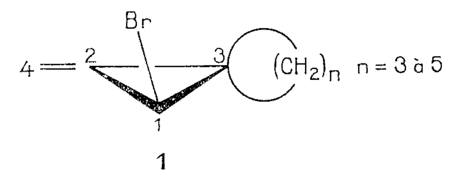
([9]) R. H. STOCKES et R. A. ROBINSON, *J. Sol. Chem.*, 2, n°s 2/3, 1973.

Groupe commun Réacteurs et Processus,
École des Mines de Paris,
École nationale supérieure
de Techniques avancées,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75272 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacements chimiques du* ^{13}C *en résonance magnétique nucléaire dans la série des bromo-*1 *méthylène-*2 *spiro* [2, *n*] *alcanes*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Monti**, **Robert Faure**, **Gilbert Léandri** et **Émile-Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

Les déplacements chimiques du ^{13}C en abondance naturelle de quelques bromo-1 méthylène-2 spiro [2, *n*] alcanes ont été mesurés. Toutes les raies de résonance ont été attribuées, et les perturbations créées par la taille des substituants sont discutées.

Dans le cadre d'une étude des effets de substituant en série cyclopropanique [(1) à (3)], nous rapportons dans ce mémoire les résultats de résonance magnétique nucléaire du carbone-13 de quelques bromo-1 méthylène-2 spiro [2, *n*] alcanes **1**.



1

Afin de réaliser une étude comparative des effets de tension créés par les différents cycles, nous avons également enregistré le spectre de carbone-13 du bromo-2 diméthyl-1.1 méthylène-3 cyclopropane **2**; en effet, dans cette série spirannique, nous pouvons considérer ce dernier composé comme une représentation limite, en d'autres termes comme un modèle dans lequel les tensions de cycle sont minimales.

Br
CH_3
CH_3

2

Les spectres de carbone-13 ont été enregistrés à la température de 28°C sur un spectromètre « Varian » NV-14, équipé d'un système à transformée de Fourier, et opérant à la fréquence de 15,087 MHz. Les déplacements chimiques, rapportés au signal du carbone du TMS choisi comme référence interne, sont obtenus sur les spectres découplés par bruit, avec une erreur d'environ $0{,}05 . 10^{-6}$ pour une largeur spectrale de 2 000 Hz (accumulation sur 8 192 points).

Les divers composés ont été étudiés en solution (60 % en volume) dans le benzène deutérié; les déplacements chimiques des différents carbones sont donnés dans le tableau. L'attribution des raies d'absorption des carbones saturés du cycle cyclopropanique a été réalisée grâce à la technique du découplage partiel (4); les carbones éthyléniques, quant à eux, sont facilement identifiables, puisque résonnant à de plus hautes fréquences.

Dans de récentes études traitant des effets structuraux en série cyclopropanique [(2), (3)], nous avons montré que dans le bromo-2 diméthyl-1.1 cyclopropane **3**, le groupement méthyle en position *cis* résonnait à une fréquence plus basse que celui en position *trans;*

cet effet de blindage, encore appelé « effet γ » [(5), (6), (7)], s'explique par une augmentation de la densité électronique autour du substituant alkyle, conséquence de l'interaction stérique du méthyle avec l'atome de brome.

3

En tenant compte du fait que le carbone en *cis* par rapport à l'halogène est plus blindé que celui en *trans*, et par comparaison, d'une part avec les valeurs de Zimmermann et coll. (8) concernant des composés à structure spirannique hexagonale ou pentagonale, et d'autre part avec les résultats d'une série de cyclopropylidène cycloalkanes (1), nous avons pu attribuer les autres déplacements chimiques.

TABLEAU

Déplacements chimiques du ^{13}C *dans la série des bromo*-1 *méthylène*-2 *spiro* [2, *n*] *alcanes* (*)

Composés	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5	δC_6	δC_7	δC_8	δC_9
N° **1** *a*	26,2	139,6	30,0	107,1	29,3	16,3	29,9	-	-
N° **1** *b*	28,0	141,4	33,6	105,9	34,1	26,6	26,8	36,6	-
N° **1** *c*	27,2	142,3	29,6	105,7	32,6	25,2	26,0	25,5	34,8
N° **2**	27,6	142,9	23,0	106,1	22,0	23,9	-	-	-

(*) en parties par million par rapport au TMS.

La figure 1 illustre la variation des déplacements chimiques des carbones du cyclopropane en fonction de l'augmentation de la taille du substituant. Une estimation, sur la base des effets inductifs dus aux différents groupements saturés (9), de la valeur du déplacement

chimique du carbone spirannique devrait conduire, pour l'ensemble des composés étudiés au classement théorique suivant :

$$\delta C_3(\mathbf{1}\,b) > \delta C_3(\mathbf{1}\,c) > \delta C_3(\mathbf{1}\,a) > \delta C_3(\mathbf{2}).$$

Expérimentalement, on observe que les valeurs du bromo-1 méthylène-2 spiro [2.3], hexane **1** *a* et du bromo-1 méthylène-2 spiro [2.5] octane **1** *c* sont presque équivalentes, et égales respectivement à 30,0 et $29{,}6.10^{-6}$. Cette apparente inversion par rapport à la théorie, ainsi que les faibles écarts mesurés entre les déplacements chimiques du carbone 3, dans le cas des composés à structure de type 1, sont la conséquence des tensions de cycle dont les effets, plus importants dans les petits cycles, se matérialisent par une modification de l'hybridation du carbone spirannique. Les autres carbones du cyclopropane sont, quant à eux, peu affectés par une augmentation de la taille du substituant.

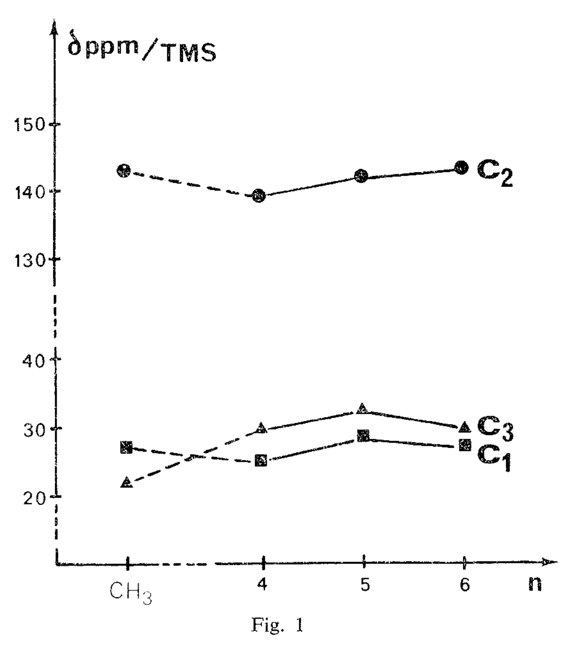


Fig. 1

Effets de substituants sur les déplacements chimiques des carbones du cyclopropane dans la série des bromo-1 méthylène-2 spiro [2, *n*] alcanes.

L'étude des déplacements chimiques des carbones éthyléniques de ces composés est intéressante par la comparaison de leurs déplacements chimiques avec les valeurs correspondantes du méthylène cyclopropane ([10]) : d'une part le carbone sp^2 du cycle subit un effet de déblindage ($\sim 10.10^{-6}$) imputable aux différents substituants, tandis que d'autre part, le carbone exocyclique est peu modifié par la substitution. Par ailleurs, il est intéressant de noter que, dans la série des méthylène cycloalcanes, ce carbone exocyclique est très peu modifié par une augmentation progressive de la taille du cycle saturé ([11]).

Les valeurs des déplacements chimiques des carbones du cycle accolé au cyclopropane sont sensiblement voisines des valeurs correspondantes dans la série des cyclopropylidène cycloalcanes ([1]), à l'exception de légères variations en position α (déplacements vers

les hautes fréquences) et β (glissements vers les champs forts) du carbone spirannique. Ces effets pouvant être considérés comme une conséquence de la proximité de l'atome de brome.

(*) Séance du 19 janvier 1976.

(1) R. GARNIER, E.-J. VINCENT et M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 318.
(2) J. P. MONTI, R. FAURE et E.-J. VINCENT, *Org. Magn. Resonance*, 7, 1975 (sous presse).
(3) J. P. MONTI, R. FAURE et E.-J. VINCENT, *Org. Magn. Resonance* (soumis pour publication).
(4) K. F. KUHLMANN, D. M. GRANT et R. K. HARRIS, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 3439.
(5) J. B. STOTHERS, *Carbon*-13 *NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972, p. 135.
(6) N. K. WILSON et J. B. STOTHERS, *Top. Stereochem.*, 8, 1974, p. 1.
(7) D. M. GRANT et B. V. CHENEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5315.
(8) D. ZIMMERMANN, R. OTTINGER, J. REISSE et J. BRUGIDOU, *Org. Magn. Resonance*, 6, 1974, p. 346.
(9) Ref. (5), p. 58.
(10) H. GUNTHER et W. HERRIG, *Chem. Ber.*, 106, 1973, p. 3938.
(11) S. H. GROVER et J. B. STOTHERS, *Can J. Chem.*, 53, 1975, p. 589.

J. P. M., R. F. et E.-J. V. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Université d'Aix-Marseille III,
13397 *Marseille Cedex* 4 ;

G. L. :
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 109,
Université d'Aix-Marseille III,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en série ultraviolette de diazoles-1.3 et de diazines 1.3. Imidazolidine thiones-2 et hexahydropyrimidine thiones-2 mono substituées en* N_1 *et leurs sels quaternaires.* Note (*) de M. **Georges Assef**, Mme **Danielle Bouin-Roubaud**, MM. **Jacky Kister** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons les spectres ultraviolets de diverses N-alkyl imidazolidine thiones-2 et hexahydropyrimidine thiones-2 ainsi que leurs sels quaternaires.

La description du spectre ultraviolet de l'imidazolidine thione-2 a été donnée par Baer et Lockwood ([1]) qui ont observé une absorption maximale à 235 nm ($\log \varepsilon = 4,18$), puis par Behringer et Meier ([2]). Ces résultats ont été confirmés par les travaux de R. Granger ([3]) qui a étudié une série d'imidazolidine thiones-2 disubstituées en position 4.

Nous décrivons ici les spectres ultraviolets de dérivés diversement alkylés en position 1 d'imidazolidine thiones-2 et d'hexahydropyrimidine thiones-2 ainsi que leurs sels quaternaires.

I. Résultats expérimentaux. — La préparation des produits a déjà fait l'objet de publications [([4]), ([5])]. Ces produits se présentent sous la forme de solides bien cristallisés.

L'enregistrement des spectres ultraviolets a été réalisé sur un spectrophotomètre « Cary » 14.

L'éthanol utilisé a été purifié. Le chlorure de méthylène est un produit « Merck » pour spectroscopie. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau.

II. Discussion des résultats. — Seules les bandes susceptibles d'être pointées avec précision seront discutées dans ce qui suit :

On note un effet batochrome lors du passage d'un solvant protique à un solvant aprotique. Ainsi pour l'éthyl-1 imidazolidine thione-2, $\lambda = 241,2$ nm dans l'éthanol et $\lambda = 248$ nm dans le chlorure de méthylène.

Ceci est dû au fait que dans l'état excité d'hétéroatome accepteur de proton est chargé moins négativement que dans l'état fondamental ([6]).

Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans la série Δ_4-thiazoline thiones-2 ([7]).

L'accroissement du poids du substituant alkyle en position 1 des cycles imidazolidine ou hexahydropyrimidine n'entraîne pratiquement pas d'effet batochrome tout au moins jusqu'au tertiobutyle.

Dans les séries de sels quaternaires correspondants, nous trouvons le même effet de solvant.

Nous constatons une invariance de la position de la transition étudiée avec les effets stériques. Le calcul théorique ([5]) nous montre que cette transition est localisée sur tout le

cycle et qu'il n'y a donc pas de grandes modifications géométriques dans la partie $C-SCH_3$ lorsque l'on passe de l'état fondamental à l'état excité.

R_1 =	EtOH λ (nm)	EtOH log ε	CH_2Cl_2 λ (nm)	CH_2Cl_2 log ε
H	240	4,215	248,5	4,234
CH_3	240	–	248	–
C_2H_5	241,2	4,207	248	4,237
i-C_3H_7	241,2	4,198	248	4,228
t-C_4H_9	244	4,118	255	4,102
Phényl	270	3,929	274,8	3,931

R_1 =	EtOH λ (nm)	EtOH log ε	CH_2Cl_2 λ (nm)	CH_2Cl_2 log ε
H	244,5	4,092	256	4,135
CH_3	244,8	4,125	254,0	4,140
C_2H_5	246,3	4,418	257,5	4,122
i-C_3H_7	246,5	4,145	255,5	4,145

R_1 =	EtOH λ (nm)	EtOH log ε	CH_2Cl_2 λ (nm)	CH_2Cl_2 log ε
H	221,5	4,432	231,0	4,327
CH_3	220,5	4,391	236	4,376
C_2H_5	219,0	4,378	235	4,375
i-C_3H_7	220	4,392	237	4,381
Phényl	222	4,413	235	4,381

R_1 =	EtOH λ (nm)	EtOH log ε	CH_2Cl_2 λ (nm)	CH_2Cl_2 log ε
H	221	4,406	232	4,322
CH_3	220	4,462	233	4,362
C_2H_5	221	4,444	233	4,393
i-C_3H_7	221	4,425	232	4,371

La nature de toutes les transitions étudiées est de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Une étude théorique, non encore publiée, faite par la méthode CNDO/s nous permet de l'affirmer ([8]).

(*) Séance du 26 janvier 1976.

([1]) J. E. Baer et R. G. Lockwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1164.
([2]) H. Behringer et H. Meier, *Ann. Chem. Liebigs*, 607, 1957, p. 67.
([3]) R. Granger, H. Orzalesi et Y. Robbe, *Trav. Soc. de Pharm. de Montpellier*, 28, 1968, fasc. 1,
([4] J. Kister, *Thèse 3e cycle*, Marseille, 1974.
([5]) G. Assef, *D.E.A.*, Marseille, 1974.
([6]) J. Kister et G. Assef, Travaux en cours de publication.
([7]) D. Bouin, C. Roussel, M. Chanon et J. Metzger, *J. Mol. Struc.*, 22, 1974, p. 389-400.
([8]) G. Assef, D. Bouin, J. Kister et R. Faure, Travaux en cours.

Laboratoire de Chimie organique A,
Laboratoire de Chimie moléculaire
et Pétroléochimie
associé au C.N.R.S. (*L.A.* 126),
Université de Droit,
d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille,
Centre de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
F 13397 *Marseille Cedex*, 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Association moléculaire et spectroscopie d'absorption ultraviolette : application aux solutions dans le cyclohexane de carbazole, N-méthyl carbazole, N-méthyl γ-carboline.* Note (*) de M. **Michel Deumie**, Mme **Odette Perin-Roussel**, MM. **François Perin**, **Pierre Jacquignon** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse des variations des intensités relatives des pics vibroniques de la transition de plus faible énergie en fonction de la concentration permet la mise en évidence, dans les solutions indiquées ci-dessus, d'associations moléculaires précédant la saturation. L'utilisation de modèles excitoniques permet de rendre compte des modifications spectrales spécifiques à chaque solution.

L'étude de l'évolution, en fonction de la concentration en soluté, des intensités relatives D des pics I et II de la bande d'absorption de plus faible énergie du N-méthyl carbazole (*fig.* 1) révèle un phénomène assez curieux : alors que l'intensité du pic de

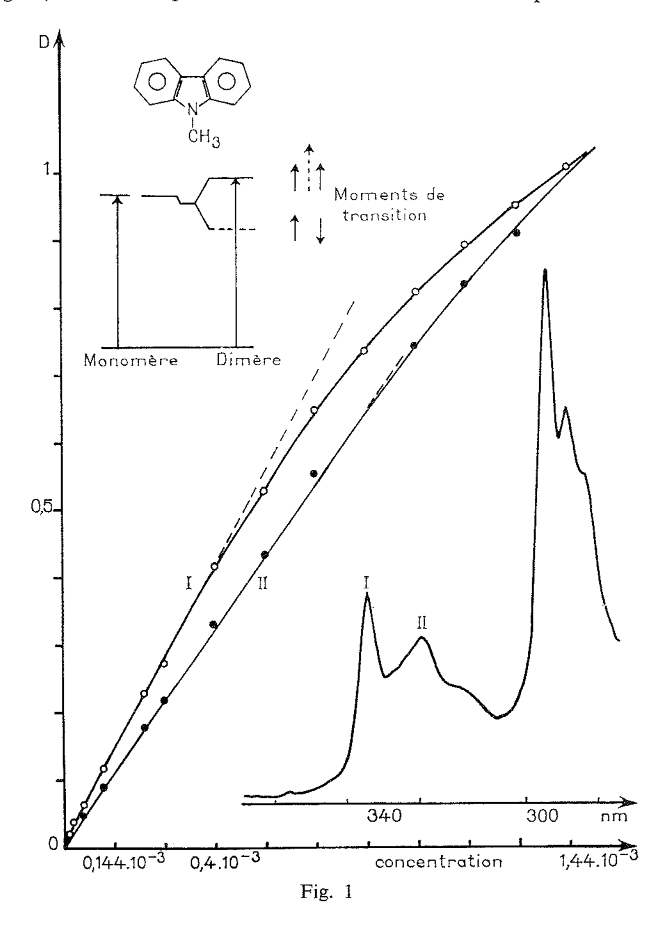


Fig. 1

plus faible énergie (pic I) ne suit la loi de Beer que dans un domaine de concentration inférieur à $0{,}4 . 10^{-3}$ M/l, l'intensité du pic II varie linéairement en fonction de la concentration jusqu'à environ 10^{-3} M/1; la courbe représentant les variations de l'intensité

s'infléchit très légèrement pour des concentrations supérieures de sorte que l'intensité de ce pic finit par égaler ou dépasser celle du premier pic au voisinage de la saturation.

Il est assez logique d'attribuer l'écart à la loi de Beer à un phénomène d'autoassociation. En supposant que l'absorption due aux espèces formées par autoassociation soit négligeable à la longueur d'onde correspondant au pic I, il est possible d'évaluer une cons-

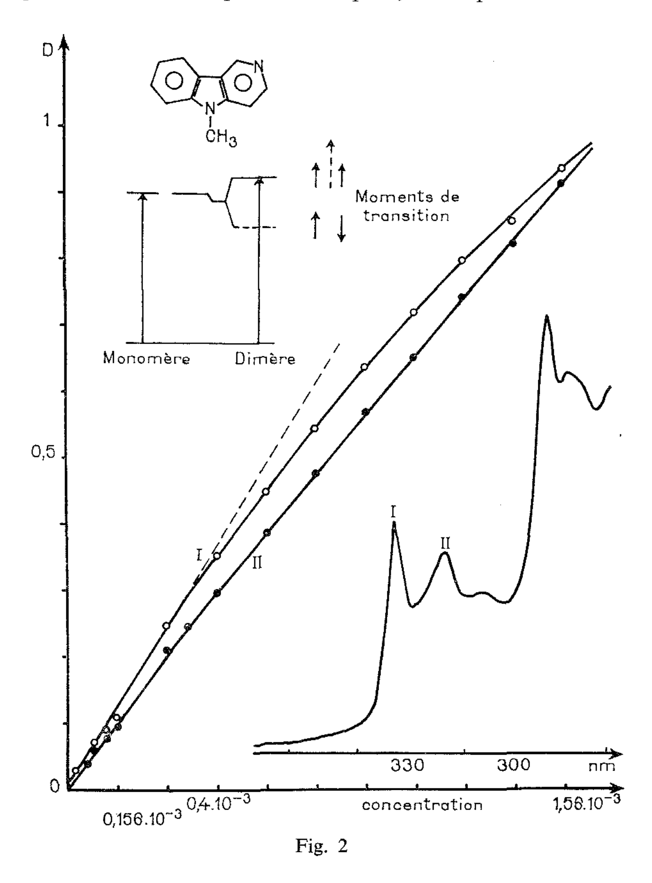


Fig. 2

tante de formation moyenne $K_{\bar{n}}$ relative à la formation d'une population de n mères de degré d'association moyen $\bar{n}$. La valeur de $\bar{n}$ correspondant à un $K_{\bar{n}}$ sensiblement indépendant de la concentration est comprise entre 4 et 5.

De même, pour une concentration donnée en N-méthyl carbazole à partir des ε_λ attribuables au monomère — d'après les spectres d'absorption obtenus en solution diluée —, il est possible d'évaluer le spectre d'absorption résultant de la présence en solution de cette distribution statistique de n mères. On obtient ainsi une bande non structurée centrée sensiblement sur 326 nm.

En raison de la faible valeur des moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité de cette molécule [1], on peut penser que les forces d'interactions mises en jeu dans ce phénomène d'autoassociation seront du type van der Waals. Une confirmation de cette

hypothèse peut être trouvée de façon simple dans la théorie excitonique élaborée notamment par Kasha et coll. ([2]) : Lors de la formation de dimères — ou de n mères — entre molécules planes conjuguées, les moments de transition des deux molécules étant parallèles, deux états excitoniques peuvent apparaître pour le dimère. La figure 1 montre une représentation schématique de la séparation énergétique résultant pour l'état excité ainsi que les variations corrélatives des moments de transitions. Il est évident que seule la transition

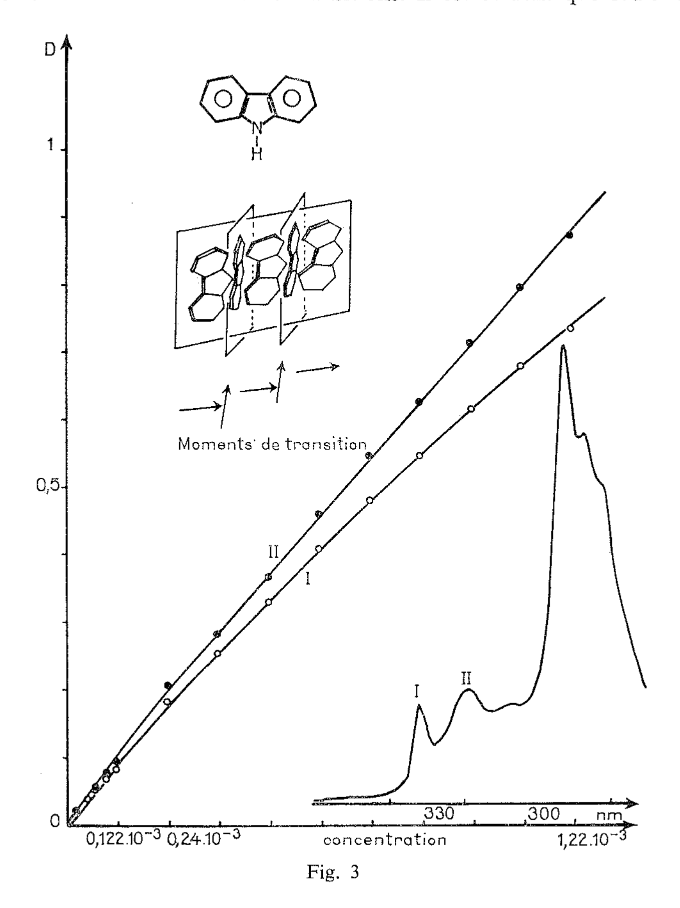


Fig. 3

de plus haute énergie est permise. L'écart énergétique compatible avec un couplage faible, entre les niveaux E″ et E restant inférieur à 2 000 cm^{-1}, un tel schéma paraît tout à fait susceptible de rendre compte de nos résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus avec la N-méthyl γ-carboline (*fig.* 2), sont du même type et la même explication en rend compte, encore que la valeur de $\bar{n}$ soit plus faible ($2 < n < 3$).

Pour ce qui est du carbazole (*fig.* 3) on notera tout d'abord que l'intensité du pic I est toujours inférieure à celle du pic II; ceci caractérise une transition partiellement interdite par symétrie ([3]). Par ailleurs, on notera que l'écart à la loi de Beer pour ce premier pic apparaît pour des concentrations plus faibles que dans le cas du N-méthyl carbazole, ce qui semble indiquer une tendance plus forte à l'autoassociation. Ceci ne surprend pas en raison de la valeur du moment dipolaire de l'état fondamental de cette molécule.

Toutefois, en raison du fait que moment dipolaire et moment de transition sont colinéaires dans cette molécule, une interaction dipole-dipole « en ligne » devrait entraîner une position relative identique pour les moments de transition; dans la théorie excitonique ceci se traduit par le fait que la transition de plus basse énergie est permise – et non celle de plus haute énergie. Cette configuration devrait donc se traduire par une variation parallèle des intensités des pics I et II et par l'apparition, aux concentrations élevées d'un nouveau maximum situé au-delà du pic I vers les grandes longueurs d'onde. Ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

La difficulté paraît être levée par l'étude des positions relatives des molécules dans un cristal de carbazole ([4]). Le fait que les molécules adjacentes soient sensiblement perpendiculaires rend faible l'interaction entre leurs moments de transition (*fig.* 3). L'interaction reste possible et dans un sens conforme aux cas I et II pour les molécules non adjacentes qui restent sensiblement parallèles.

Remarques. – La γ-carboline ne peut être étudiée de la même façon dans le cyclohexane en raison de sa très faible solubilité dans ce solvant ($\simeq 10^{-5}$ M/l).

Les trois substances utilisées ont été préalablement purifiées par chromatographie sur colonne de silice.

Le N-méthyl carbazole a été obtenu par déshydrogénation thermique en présence de charbon palladié à 10 % du N-méthyl octahydro carbazole préparé selon ([5]).

La N-méthyl γ-carboline a été préparée par méthylation en tube scellé ([6]) de la γ-carboline obtenue à partir de la N-benzyl pipéridone-4 ([4]).

(*) Séance du 2 février 1976.

([1]) M. Deumie (en préparation).

([2]) M. Kasha, H. R. Rawls et M. Ajhraf El-Bayoumi, *The Exciton Model in Molecular Spectroscopy* (*VIIIe European Congress of Molecular Spectroscopy*, Copenhagen, 1965).

([3]) G. E. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 78-15, 1974, p. 1513.

([4]) A. Bree and R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 3344.

([5]) R. Baumes, R. Jacquier et G. Tarrago, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 317.

([6]) K. Eiter, *Monats. für Chemie*, 79, 1948, p. 17.

([7]) N. P. Buu-Hoï, P. Jacquignon et O. Roussel, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 708.

M. D. et P. V. :

Laboratoire de Chimie physique,
Centre Universitaire,
Avenue de Villeneuve,
66025 *Perpignan;*

O. P.-R., F. P. et P. J. :

Laboratoire P. Jacquignon,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CATALYSE. — *Étude de la réaction de conversion ortho-parahydrogène en phase adsorbée : cas de l'oxygène sur graphite.* Note (*) de M. **Jacques Dericbourg**, transmise par M. Jean Barriol.

On étudie la réaction de conversion catalysée par l'oxygène adsorbé sur le graphite. Le traitement cinétique utilisé en catalyse homogène, appliqué au cas bidimensionnel, rend compte des résultats expérimentaux.

On sait depuis les tout premiers travaux ([1]) que les corps paramagnétiques supportés catalysent la réaction de conversion par le mécanisme magnétique à basse température. Mais mis à part des mesures de la susceptibilité magnétique de l'oxygène adsorbé sur des surfaces mal définies ([2]), l'étude des propriétés magnétiques de l'oxygène adsorbé, notamment par la réaction de conversion, n'a pas fait l'objet de travaux plus approfondis.

Pour une étude fondamentale précise, le choix du graphite en tant que support s'imposait d'une part parce que le graphite ne catalyse pas la réaction de conversion ([3]), d'autre part car il possède une surface d'une homogénéité exceptionnelle, constituée pratiquement que par la face cristallographique (0001), avec un relief très peu marqué puisque la profondeur des puits de potentiel dans le cas hydrogène-graphite n'est que de 53 cal/mole ([4]). En outre la physisorption permet d'obtenir une répartition uniforme des centres actifs sur toute la surface.

NOTATION. — t, temps; x, pourcentage en parahydrogène à l'instant t; 0, e, indices relatifs à l'instant initial et à l'équilibre; S, aire de la surface; n_{H_2}, nombre de molécules d'hydrogène dans le réacteur; k', constante de vitesse exprimée en molécules $m^{-2}.s^{-1}$, θ_{O_2}, θ_{H_2}, taux de recouvrement de la surface respectivement en oxygène et en hydrogène; Z, nombre de chocs total entre molécules d'hydrogène et d'oxygène adsorbées par unité d'aire et de temps.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — Le réacteur est du type statique avec une circulation interne des gaz.

La composition initiale de l'hydrogène — 25 % para, 75 % ortho — est obtenue par réaction sur l'amiante palladiée à 200°C. Au cours de la réaction, la composition de l'hydrogène est déterminée par chromatographie gaz-solide à 77 K sur l'alumine; la précision de l'analyse est meilleure que 1 %, sa durée inférieure à 1 mn. La pression d'hydrogène est de 32 Torr.

Le support est un graphite exfolié, d'aire spécifique 50 m^2/g, obtenu par dissociation thermique du composé d'insertion graphite naturel-pentachlorure d'antimoine. L'échantillon est maintenu dans un cryostat à ébullition d'azote ou d'air liquides.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La vitesse de conversion obéit à une loi cinétique du premier ordre :

$$\text{Log}\frac{x-x_e}{x_0-x_e} = -k'\,\theta_{O_2}\frac{S}{n_{H_2}}t.$$

Les résultats expérimentaux concernant le domaine des taux de recouvrement inférieurs à 10 %, montre que l'activité catalytique est indépendante de la pression d'hydrogène et proportionnelle au taux de recouvrement de la surface en oxygène. Ces résultats figurent dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

T	$10^{-17} \times k'$ (T)	$\frac{k'(T)}{k'(77,4)}$	T	$10^{-17} \times k'$ (T)	$\frac{k'(T)}{k'(77,4)}$
55,5........	15,72	9,47	67,55.......	4,48	2,70
59,21.......	10,79	6,50	70,23.......	3,37	2,27
60,90.......	8,88	5,35	77,4........	1,66	1,00
63,44.......	5,73	3,45			

INTERPRÉTATION. — 1. *Détermination de la probabilité moyenne de conversion à* 77 K. — Nous adoptons une méthode analogue à celle utilisée par Farkas dans son étude de la conversion par l'oxygène en phase gazeuse ([5]). Nous supposons que la conversion a lieu avec une certaine probabilité moyenne P lors du choc élastique entre une molécule d'hydrogène et une molécule d'oxygène, *toutes les deux étant adsorbées sur la surface.* Par un modèle de gaz bidimensionnels on calcule le nombre de chocs Z en phase adsorbée ([7]) et la constante de vitesse k' qui est telle que

$$k'.\theta_{O_2} = Z.P = Z_0.\theta_{O_2}.\theta_{H_2}.P;$$

à 77 K, $Z_0 = 2{,}85.10^{31}$ chocs $m^{-2}.s^{-1}$ et $\theta_{H_2} = 5{,}5\ \%$ sous une pression d'hydrogène de 32 Torr.

Ainsi

$$Z = 1{,}57.10^{30}.\theta_{O_2}.$$

En égalant la valeur expérimentale et l'expression théorique de k', on tire :

$$1{,}57.10^{30}\,P = 1{,}66.10^{17} \qquad \text{soit} \quad P \simeq 10^{-13}.$$

La valeur de la probabilité moyenne de conversion en phase gazeuse est comprise selon les auteurs entre (0,8 et 2,6).10^{-13} [([6]), ([7])]. On remarque par conséquent un bon accord entre la valeur tridimensionnelle et la valeur bidimensionnelle de la probabilité moyenne de conversion lors d'un choc élastique.

2. *Influence de la température.* — On peut d'une part exprimer le taux de recouvrement de la surface en hydrogène en fonction de la constante de vitesse et déterminer ainsi un coefficient thermique en tenant compte de toutes les transitions possibles entre les états ortho et para, et d'autre part déterminer directement ce coefficient thermique en mesurant les quantités d'hydrogène adsorbées. On trouve dans le premier cas 941 cal/mole, dans le second 1 046 cal/mole ([7]). L'accord est satisfaisant et le modèle proposé rend compte des résultats expérimentaux.

CONCLUSION. — Il était *a priori* assez étonnant de constater un accord aussi satisfaisant entre les valeurs de la probabilité moyenne de conversion en phase gazeuse et en phase adsorbée, laissant présager que l'interaction proton électron est la même dans les deux cas.

Il ressort de cette étude que nous avons approché de très près avec ce système le cas de gaz bidimensionnels parfaits. Ce point est confirmé par ailleurs dans l'étude de la molécule d'hydrogène adsorbée sur le graphite, étude où l'on considère les fonctions de partition de la molécule en phase gazeuse et la molécule adsorbée ([7]).

(*) Séance du 26 janvier 1976.

([1]) K. W. RUMMEL, *Z. Phys. Chem.*, A 167, 1933, p. 221.

([2]) R. JUZA, *Angew. Chem.*, A 60, 9, 1948, p. 254; L. N. LULAY et L. K. KEYS, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1964, p. 4489.

([3]) J. DERICBOURG et X. DUVAL, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1484.

([4]) R. H. VAN DONGEN, *Thèse*, Delft, 1972.

([5]) A. FARKAS, *Orthohydrogen, parahydrogen and Heavy Hydrogen*, Cambridge, at the University Pres 1935.

([6]) A. P. LEGRAND, *Thèse*, Paris, 1968.

([7]) J. DERICBOURG, *Thèse*, Nancy, 1975.

Centre de Cinétique physique et chimique du C.N.R.S., route de Vandœuvre, 54600 *Villers-Nancy.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur travaillant avec la température programmée durant le sens direct et en isotherme durant le sens inverse.* Note (*) de MM. **Pierre Le Parlouer**, **Bernard Boinon** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une nouvelle méthode couplant les techniques de la programmation de température et « backflushing » (de l'inversion du sens du gaz vecteur) est présentée.

Durant le sens direct du gaz vecteur, la chromatographie est réalisée avec la température programmée, et les solutés les plus volatils sont élués de façon classique. Au temps t_{bf}, simultanément, la programmation de la température est arrêtée, et le sens du gaz vecteur est inversé. Les solutés les moins volatils dont le temps de rétention est inférieur à tbf sont alors élués avec le « backflushing ».

La théorie de la rétention des solutés élués avec cette méthode est élaborée, et les valeurs expérimentales des temps de rétention coïncident bien avec les valeurs calculées. La méthode permet d'obtenir les avantages de la chromatographie avec inversion isotherme, puisque les solutés peu volatils sont réunis dans un pic élargi. De plus, notre méthode permet d'éluer un plus grand nombre de solutés durant le sens direct, grâce à la programmation de la température.

Il existe déjà des exemples de chromatographies réalisées en couplant les techniques de la programmation de température et « backflushing ». Dans la première ([1]), la programmation de la température a lieu durant l'inversion du sens du gaz; dans la seconde [([2]), ([3])], la programmation de la température a lieu durant le sens direct et durant le sens inverse du gaz vecteur.

Le principe de cette méthode est ainsi : durant le sens direct du gaz vecteur, les solutés sont élués avec la programmation de la température. Au temps t_{bf}, nous réalisons simultanément l'inversion du sens du gaz vecteur et l'arrêt de la programmation de température. Cette méthode permet ainsi de réaliser des analyses à des températures pas trop élevées, et qui ne dépassent pas la température limite d'utilisation des vannes de « backflushing » commercialisées.

THÉORIE DE LA RÉTENTION. — Les hypothèses simplificatrices suivantes sont formulées :

— Le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait.

— Le régime de propagation du gaz est laminaire et sa vitesse est définie par la relation de Darcy.

— La vitesse d'élévation de la température est constante durant le sens direct du gaz, et l'équilibre thermique est atteint.

— La vitesse linéaire du gaz vecteur varie peu avec la température.

— La pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne est la même, en sens direct et en sens inverse.

— *Propagation du soluté avec le sens direct.* — Au temps 0, on injecte le soluté et on démarre la programmation de la température. L'élution du soluté a lieu durant le temps t_{bf} avec le sens direct du gaz vecteur.

La vitesse d'élévation b de la température est

$$b = \frac{dT}{dt}. \qquad (1)$$

La vitesse de propagation du soluté à l'abscisse x et à la température T est égale au produit du facteur de rétention R_f T à la température T et à la vitesse linéaire U_x du gaz vecteur :

(2) $$\frac{dx}{dt} = U_x . R_{FT}.$$

Au temps t_{bf}, le soluté est situé à l'abscisse x, définie par la relation intégrale qui résulte de la combinaison des équations (1) et (2) :

(3) $$\int_0^x \frac{dx}{U_x} = \frac{1}{b}\int_{T_0}^{T_{bf}} R_{FT}\, dT$$

dans laquelle T_0 et T_{bf} représentent respectivement la température en degrés kelvin de la colonne au temps 0 et au temps t_{bf}.

Avec les hypothèses formulées, la pression du gaz vecteur à l'abscisse x, P_x, est égale à

(4) $$P_x = \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{1/2}$$

en appelant P_e et P_s la pression à l'entrée et à la sortie de la colonne de longueur L.

Le facteur de rétention R_f T peut être exprimé en fonction de l'enthalpie standard de vaporisation du soluté situé dans la solution $\overline{\Delta H_v^0}$, par la relation

(5) $$R_{FT} = \left[1 + A \exp \frac{\overline{\Delta H_v^0}}{RT}\right]^{-1}$$

dans laquelle A est une constante caractérisant le soluté et la colonne, R est la constante des gaz parfaits.

En remplaçant dans l'équation (3), R_f T par sa valeur exprimée par la relation (5), et u_x en tenant compte de la relation de Boyle-Mariotte et de l'équation (4), nous obtenons l'équation (6) :

(6) $$\frac{t_{gv}}{P_e^3 - P_s^3}\left\{P_e^3 - \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{3/2}\right\} = \frac{1}{b}\int_{T_0}^{T_{bf}} \left[1 + A \exp \frac{\overline{\Delta H_v^0}}{RT}\right]^{-1} dT.$$

D'autre part, la programmation de la température étant linéaire, la température T_{bf} est reliée au temps t_{bf} par la relation évidente :

(7) $$T_{bf} = T_0 + b \,.\, t_{bf}.$$

Ainsi, le temps t_{bf} étant choisi par l'opérateur, on peut calculer la température T_{bf} à l'aide de l'équation (7), et ensuite la valeur de l'abscisse x en résolvant l'équation transcendante (6).

Propagation du soluté avec le sens inverse. — L'équation (2) permet de calculer le temps nécessaire pour parcourir l'abscisse x, à température constante, en utilisant la relation de Boyle-Mariotte et l'équation (4). On obtient :

(8) $$dt = \frac{1}{R_{FT} . U_s . P_s}\left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{1/2} dx.$$

L'intégration de la relation (8) effectuée entre les bornes $L-x$ et L pour l'abscisse x permet de calculer le temps $t'\,r$ nécessaire au soluté pour parcourir l'abscisse x de la colonne en sens inverse.

L'intégration de la relation (8) effectuée entre les bornes O et L permet de calculer le temps de rétention du soluté élué de façon classique à la température T [4].

Le rapport des deux équations obtenues permet de relier le temps $t'\,r$ à l'abscisse x :

$$(9) \qquad t_r' = t_{gv} \mathrm{R}_{\mathrm{FT}}^{-1} \cdot \frac{[\mathrm{P}_s^2 + (x/\mathrm{L})(\mathrm{P}_e^2 - \mathrm{P}_s^2)]^{3/2} - \mathrm{P}_s^3}{\mathrm{P}_e^3 - \mathrm{P}_s^3},$$

t_{gv} représente le temps de rétention du gaz vecteur.

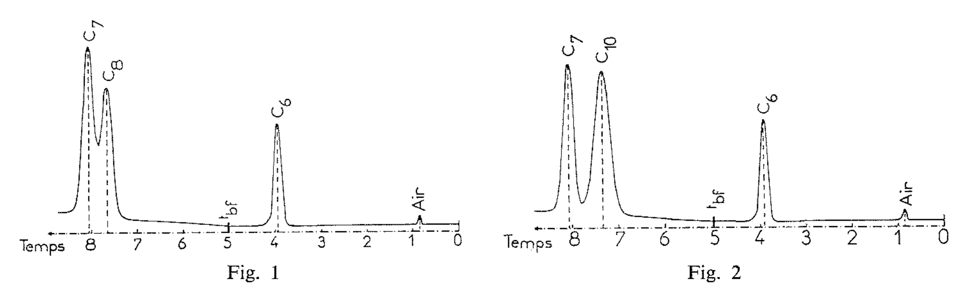


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Chromatogramme réalisé avec notre méthode $T_0 = 76°C$, $t_{bf} = 300$ s. Vitesse d'élévation de la température $b = 10°C/mn$. Solutés : *n*-hexane (élué en sens direct) *n*-heptane et *n*-octane (en sens inverse). Temps (en minutes).

Fig. 2. — Chromatogramme réalisé avec notre méthode $T_0 = 76°C$, $t_{bf} = 300$ s. Vitesse d'élévation de la température $b = 10°C/mn$. Solutés : *n*-hexane (sens direct) *n*-heptane et *n*-décane (sens inverse) Temps (en minutes).

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7 équipé de la vanne de « backflushing » et de la programmation de température.

Colonne : acier inox diamètre intérieur 4 mm, longueur 2 m.

Phase stationnaire : 20 % silicone « S E 30 » sur « gas Chrom R » 60-80 mesh.

Gaz vecteur : hydrogène $P_e = 1{,}81$ atm; $p_s = 1{,}38$ atm et débit : 53,5 cm^3/mn.

Solutés : *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane et *n*-décane.

Vitesse d'élévation de la température : $b = 10°C/mn$.

Température initiale $T_0 = 76°C$.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les valeurs expérimentales des temps de rétention des solutés élués avec notre méthode coïncident assez bien avec les valeurs calculées en utilisant les équations (6) et (9). Remarquons que la programmation de la température présente une inertie au départ et à la fin, et ce fait est responsable d'une erreur.

Nous avons réuni les valeurs expérimentales et calculées (exprimées en secondes) des temps de rétention des solutés, avec différentes valeurs du temps d'inversion t_{bf}.

Nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les chromatogrammes représentant le *n*-hexane élué avec le sens direct, et un couple de solutés élué avec le sens inverse : *n*-heptane et *n*-octane (*fig.* 1) et *n*-heptane et *n*-décane (*fig.* 2).

TABLEAU

Valeur des temps de rétention des solutés (s)

Alcanes		C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
$A.10^3$		1,033	0,623	0,369	0,194	0,160	0,082
ΔH_v^0 (cal/mole)		5 914	6 803	7 692	8 678	9 259	10 256
t_{bf} ([a])	val. exp	236,2 (*)	182,7	159,6	152,4	144,0	-
	val. th	236,3 (*)	207,1	175,2	155,7	146,1	-
t_{bf} ([b])	val. exp	236,2 (*)	368,4 (*)	242,1	208,3	194,7	172,2
	val. th	236,3 (*)	369,2 (*)	254,7	206,9	185,5	165,5

Les valeurs notées d'un astérisque correspondent aux solutés qui ont été élués avec la chromatographie à température programmée classique, avec le sens direct du gaz vecteur.

([a]) $t_{bf} = 300$ s ; ([b]) $t_{bf} = 480$ s.

Nous pouvons formuler les conclusions suivantes : Les solutés qui ont subi l'inversion présentent une séparation assez nette.

Le soluté le moins volatil sort le premier, de la même façon qu'en chromatographie avec inversion isotherme.

Les pics élués avec notre méthode sont très fins.

Notre méthode permet ainsi d'éluer à basse température, des solutés peu volatils, et de les séparer, avec des temps de rétention bien plus courts qu'en chromatographie isotherme.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) K. ABDEDDAIM, R. GRANGER, N. LIBERMAN et J.-M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 89, (2), 1974, p. 139.
(2) K. ABDEDDAIM, M.-H. GUERMOUCHE et J.-M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 947.
(3) K. ABDEDDAIM, R. BELABBES et J.-M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 111, 1975, p. 253.
(4) J.-M. VERGNAUD, *Chimie analytique*, 49, 1967, p. 183.

U.E.R. de Sciences,
Département de Chimie,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Étude comparée de la conductivité électrique du métasilicate et du métathiosilicate de sodium amorphes.* Note (*) de MM. **Marc Audier**, **Denis Ravaine** et **Jean-Louis Souquet**, présentée par M. Ivan Peychès.

La conductivité électrique des composés Na_2SiO_3 et Na_2SiS_3 à l'état amorphe est mesurée entre 20 et 90°C. Pour les deux verres elle vérifie la relation $\sigma = A \exp(-E/RT)$ avec les mêmes valeurs du terme pré-exponentiel A et de l'énergie d'activation E. Le nombre de transport ionique du métathiosilicate est égal à l'unité.

Préparation des échantillons. — La synthèse du métathiosilicate de sodium amorphe est entièrement conduite à l'abri de l'humidité car un des réactifs (Na_2S) et le verre sont fortement hygroscopiques. Le mélange, en proportion stoechiométrique, de sulfure de sodium anhydre, silicium et soufre en poudre, préparé en boîte à gants est placé dans une ampoule en quartz scellée sous vide. Le mélange est lentement porté à 900°C (100°C/h) afin de permettre au soufre de réagir avant que sa pression ne devienne trop importante. La phase liquide obtenue se vitrifie au cours d'un refroidissement de 10°C/mn. Les blocs de verre obtenus sont refondus en ampoule de quartz cylindrique et à fond plat pour obtenir des échantillons en forme de disque. Ceux-ci sont recuits 12 h à 300°C afin d'en supprimer les tensions internes. Le verre obtenu est transparent, de couleur brune; l'analyse par diffraction des rayons X ne révèle la présence d'aucune phase ordonnée.

Le métasilicate de sodium a été préparé par cofusion en creuset de platine, de silice et carbonate de sodium. Les échantillons sont taillés sous alcool absolu. Ils sont ensuite portés à 200°C pendant 12 h sous vide secondaire afin d'éliminer l'hydratation et la carbonatation de surface qui peuvent se produire au cours de leur manipulation.

L'analyse chimique des deux composés montre qu'ils sont très voisins de la composition des métasilicates et métathiosilicates avec un écart de l'ordre de 1 à 2 % sur la fraction molaire en oxydes ou sulfure. Leur formule chimique exacte après analyse correspond à 0,51 Na_2O, 0,49 SiO_2 et 0,52 Na_2S, 0,48 SiS_2.

Mesure du nombre du transport ionique du métathiosilicate amorphe. — Diverses mesures de nombre de transport [(1) à (3)] montrent que la conduction des verres alcalins à base d'oxyde est entièrement assurée par les cations alcalins. Il n'existe pas de mesures analogues concernant les thiosilicates alcalins. C'est pourquoi, dans le but de déterminer le nombre de transport ionique du sulfure amorphe, nous avons réalisé la chaîne électrochimique suivante :

$$\langle Na \rangle, \underset{\text{amalgame 1}}{(Hg, Na)} / \underset{\text{amorphe}}{Na_2S\,SiS_2} / \underset{\text{amalgame 2}}{(Hg, Na)},$$

où le thiosilicate amorphe est l'électrolyte d'une pile de concentration à sodium. L'un des deux amalgames est saturé en sodium métallique; la teneur en sodium du second est de 0,02 17 % molaire. Le nombre de transport ionique t_i est donné par la relation :

$$t_i = \frac{E_{mes}}{E_{th}},$$

— E_{th} est la force électromotrice correspondant à une valeur du nombre de transport égal à 1. Elle s'exprime en fonction de l'activité du sodium $a_{((Na))_1}$ et $a_{((Na))_2}$ dans les deux amalgames

$$E_{th} = \frac{RT}{F} \log \frac{a_{((Na))_2}}{a_{((Na))_1}}.$$

Les résultats expérimentaux de Hsueh et Bennion ([4]) qui ont réalisé des chaînes similaires en utilisant l'alumine β (11 Al_2O_3, Na_2O) permettent de calculer avec précision une valeur égale à 831 mV pour E_{th} à 30°C.

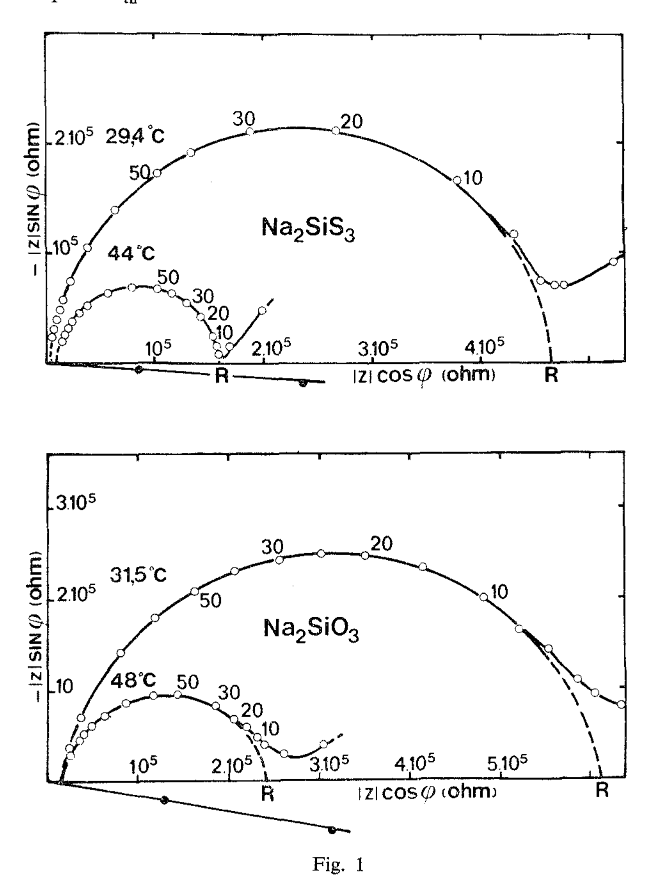


Fig. 1

— E_{mes} est la force électromotrice effectivement mesurée de la chaîne que nous avons réalisée. Nous l'avons trouvé égale à 831 ± 1 mV à 30°C.

Il en résulte que le nombre de transport ionique dans le métathiosilicate de sodium est égal à l'unité. On peut penser que la conduction ionique est ici assurée par les ions sodium comme dans tous les silicates alcalins.

Mesure de la conductivité électrique totale. — Les échantillons sont des disques de 10 à 13 mm de diamètre et de 3 à 5 mm d'épaisseur. Les électrodes sont réalisées par

dépôt de graphite en suspension dans un liant organique sur chaque face. La cellule de mesure, réalisée en verre « pyrex » et « teflon », permet d'effectuer les mesures en atmosphère sèche. La technique expérimentale consiste à mesurer l'impédance de l'ensemble électrodesélectrolyte sur une large gamme de fréquences.

La méthode de détermination de la résistance ohmique de l'électrolyte a été exposée dans une Note précédente [5]. Elle consiste en l'extrapolation à fréquence nulle des arcs de cercles obtenus par la représentation dans le plan complexe de l'impédance de

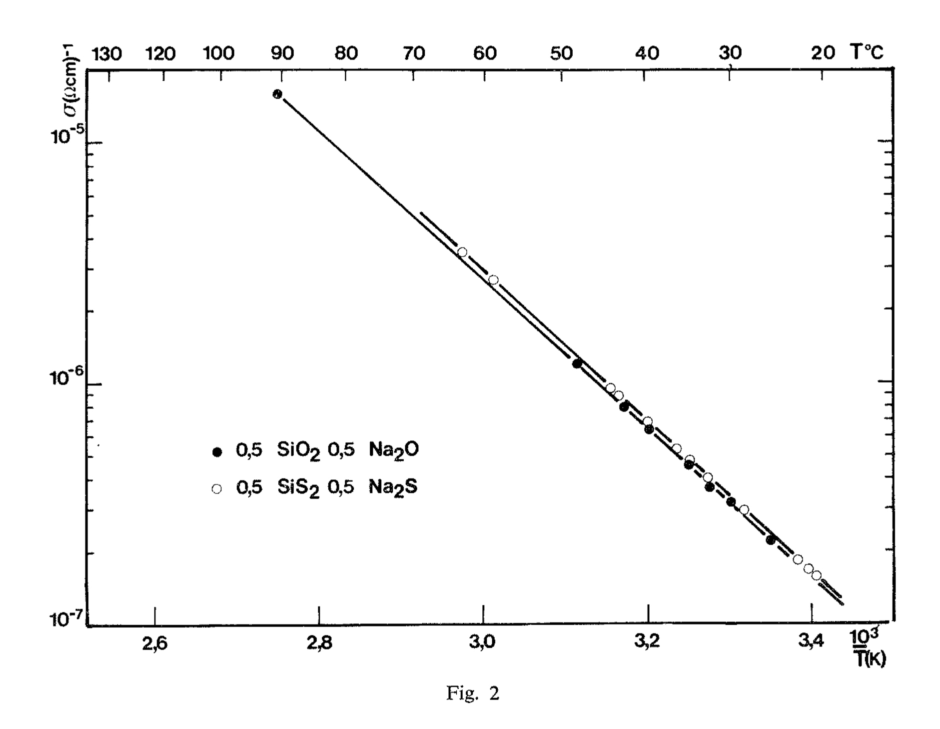


Fig. 2

l'électrolyte. Une telle méthode permet la mesure de la résistance R du matériau en s'affranchissant des phénomènes de polarisation aux électrodes. A titre d'exemple, la figure 1 représente les résultats obtenus pour les deux verres à des températures voisines.

Les valeurs de la conductivité des deux verres sont très voisines dans le domaine de température étudié. Les courbes représentatives en diagramme d'Arrhénius (*fig.* 2) sont des droites pratiquement confondues. En d'autres termes, les deux conductivités vérifient la relation $\sigma = A \exp(-E/RT)$ avec, dans la limite des erreurs expérimentales, les mêmes valeurs du terme pré-exponentiel A et de l'énergie d'activation E (14,7 kcal/mole). Il est particulièrement intéressant de constater que la substitution de l'oxygène par le soufre, les autres éléments restant inchangés et à même teneur, ne modifie pas la conductivité électrique du verre.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

([1]) C. A. KRAUS et E. J. DARBY, *J. Amer. Soc.*, 44, 1922, p. 2783.

([2]) K. K. EVSTROPEV et G. A. PAVLOVA, *Trudy Leningr. Teckhnol. Inst. Im Lensoveta*, 46, 1958, p. 49.

([3]) K. HUGHES et J. O. ISARD, *Physics Chem. Glasses*, 9, 1968, p. 37.

([4]) L. HSUEH et D. M. BENNION, *J. Electrochem. Soc.*, 8, 1971, p. 1128.

([5]) D. RAVAINE et J.-L. SOUQUET, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 489.

Laboratoire
de Cinétique électrochimique minérale,
E.R.A. n° 384,
E.N.S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
38401 *Saint-Martin-d'Hères.*

MÉTALLURGIE. — *Recristallisation après déformation par cisaillement simple de monocristaux d'aluminium.* Note (*) de MM. **François Guise** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La recristallisation de monocristaux d'aluminium a été étudiée après déformation des échantillons par cisaillement simple. Les résultats diffèrent sensiblement de ceux que l'on obtient par recristallisation après déformation par traction. Il semble qu'un échantillon peut recristalliser si, en fin de déformation, la cision correspondant au système de glissement le plus sollicité atteint une valeur suffisamment élevée, relativement peu variable suivant l'orientation du cisaillement simple dans le cristal.

Dans une Note précédente [1] nous avons présenté certains résultats concernant la déformation par cisaillement simple de monocristaux orientés d'aluminium. En fait le but initial des essais en question était d'étudier les conditions de la recristallisation lorsque

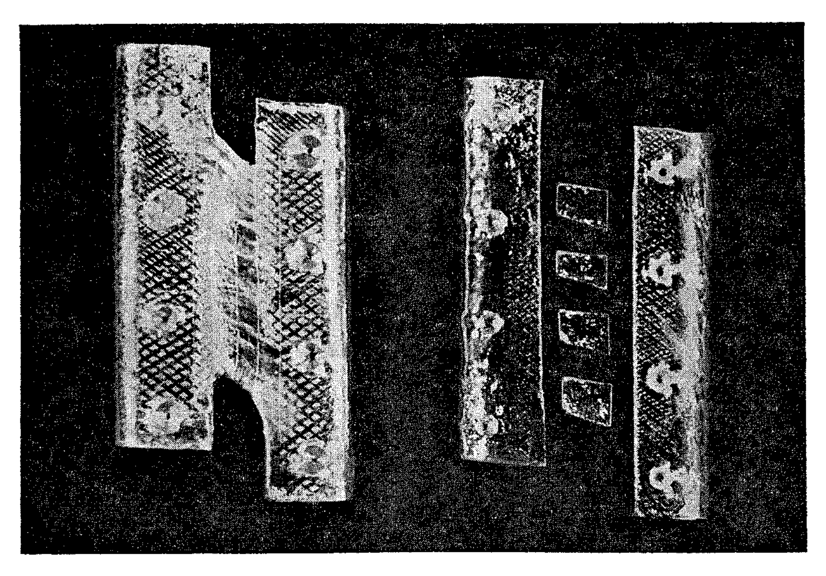


Fig. 1. — Monocristal d'aluminium déformé de 20 %.
Découpage électrolytique précédent le recuit de recristallisation (X 3).

l'écrouissage préalable fait intervenir un nombre déterminé de systèmes de glissement, en commençant par un seul. Nous avons examiné plus particulièrement les cas où la déformation avait été effectuée par glissement :

- soit suivant un seul système;
- soit suivant deux systèmes de même plan de glissement mais de directions différentes;
- soit suivant une direction commune à deux plans de glissement différents.

Après déformation, les échantillons sont découpés électrolytiquement, comme l'indique la figure 1, de manière à obtenir quatre petits échantillons de forme approximativement cubique, de 3 à 4 mm de côté, dans chacun desquels le degré d'écrouissage est à peu près homogène. La valeur de celui-ci est déterminée grâce à des lignes tracées avant écrouissage sur la surface de l'échantillon parallèlement et perpendiculairement à la direction t_a de

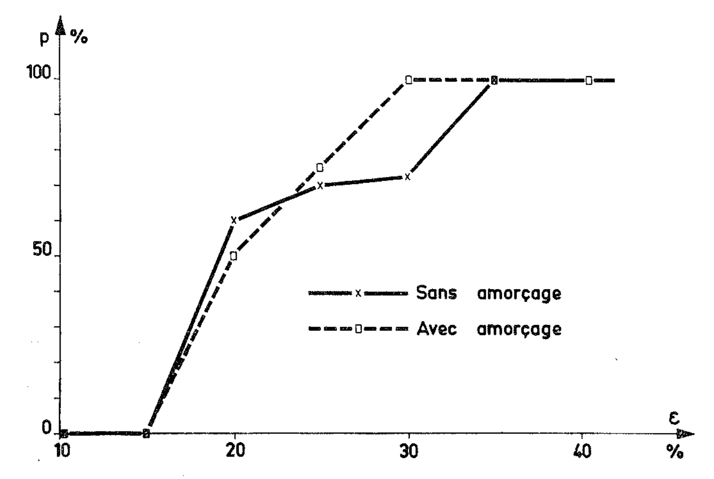


Fig. 2. — Pourcentage d'échantillons recristallisés (*p*) en fonction de l'écrouissage (ε) pour une déformation par cisaillement suivant un système de glissement.

cisaillement. La déformation transforme l'angle droit de deux lignes en un angle de $90° - \alpha$. On caractérise l'intensité de la déformation par le module du cisaillement qui vaut, en pour-cent :

$$\varepsilon\,\% = 100\,\mathrm{tg}\,\alpha.$$

Pour chacun des petits échantillons, la valeur ε retenue est la plus élevée d'un certain nombre de mesures car c'est elle qui, dans le principe, détermine les conditions de la recristallisation.

Les échantillons sont décapés chimiquement suivant un procédé mis au point antérieurement [(2), (3)]. En outre, certains d'entre eux subissent une très forte déformation locale par une empreinte de microdureté Vickers sous une charge de 2 daN, afin de créer des germes amorçant la recristallisation. Le recuit est effectué à l'air pendant 1 h à 600°C. Pour chaque échantillon, un examen macrographique et un diagramme de Laue en retour permettent de savoir s'il y a eu recristallisation.

Nos observations montrent qu'il existe des différences importantes entre les valeurs des écrouissages critiques, après écrouissage par traction et par cisaillement, tandis qu'apparaissent certains caractères nouveaux spécifiques de ce dernier mode d'écrouissage. Les principaux résultats sont les suivants :

1° Après déformation par cisaillement, la limite d'écrouissage entre les échantillons qui recristallisent et ceux qui ne recristallisent pas est peu nette. La figure 2 représente

le pourcentage d'échantillons qui ont recristallisé par rapport à des classes d'écrouissage correspondant à un cisaillement effectué suivant un système de glissement. On voit que ces valeurs de l'écrouissage « de germination » [([3]), ([4])] sont comprises entre 15 et 35 % avec une moyenne statistique de 27 %; pour les échantillons comportant une amorce de recristallisation, l'écrouissage « de migration » [([3]), ([4])] oscille entre 15 et 30 % avec une moyenne statistique de 23 %.

2° D'une manière surprenante, la différence entre les valeurs moyennes des écrouissages de germination et de migration est très faible, contrairement à ce qui a lieu lorsque l'écrouissage est effectué par traction [([3]), ([4])].

3° Les valeurs moyennes observées sont bien plus faibles que celles correspondant à l'écrouissage par traction. Le tableau ci-dessous donne les valeurs moyennes des écrouissages critiques dans la direction de cisaillement, ε_G, et suivant le système de glissement le plus sollicité, γ_G, cette dernière valeur ayant été déduite de ε_G suivant une méthode de calcul proposée antérieurement [([5]), ([6])]. On aurait des valeurs de γ_G supérieures à 80 % pour l'écrouissage de germination par traction suivant $\langle 001 \rangle$.

TABLEAU

Valeurs des écrouissages et des cisions critiques

Plan et direction → sollicités	(111) $[01\bar{1}]$	(111) $[12\bar{3}]$	(111) $[11\bar{2}]$	(111) $[\bar{1}\bar{1}2]$	(211) $[01\bar{1}]$	(011) $[01\bar{1}]$	(100) $[01\bar{1}]$
ε_G (%)	27	22	16	11	26	19	9
γ_G (%)	27	17	9	6,5	19	8	5,5
σ_G (MPa)	10,5	9,5	12	12	12	16	20
τ_G (MPa)	10,5	9	10,5	10,5	9	13	11,5

4° La valeur de l'écrouissage critique est très sensible au nombre et au type des systèmes de glissement mis en jeu.

5° Lorsque le cisaillement dans deux sens opposés d'une même direction ne met pas en jeu les mêmes mécanismes de la déformation, ce qui est le cas général, l'écrouissage critique, comme la résistance mécanique du métal ([1]), dépend du sens de la sollicitation. C'est ce que l'on observe pour les glissements dans le plan (111) dans les sens $[11\bar{2}]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$ que l'on peut désigner respectivement par « sens du maclage », SM, et « sens inverse du maclage », IM ([1]).

6° Si à partir de la cision σ_G correspondant à l'écrouissage critique et mesurée suivant le plan de glissement, on calcule, suivant une méthode proposée antérieurement [([5]), ([6])], la cision τ_G correspondant au système de glissement le plus sollicité, on obtient les résultats présentés dans le tableau. On constate que si les cisaillements critiques γ_G diffèrent fortement suivant les divers cas, il n'en est pas de même des cisions critiques τ_G qui sont toutes comparables : on remarque en particulier qu'elles sont égales pour les cisaillements SM et IM suivant le plan (111).

Des remarques analogues ont été présentées de longue date à propos de l'écrouissage critique par traction.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) F. Guise et C. Goux, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 175.
(2) A. Kobylanski, J. Levy et C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 60, 1968, p. 665.
(3) F. Guise et J. Levy, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 70, 1973, p. 295.
(4) A. Hamelin et C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 60, 1963, p. 85.
(5) C. Goux, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 255.
(6) C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 72, 1975, p. 693.
(7) A. Hamelin et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1996.

Département de Métallurgie,
École nationale supérieure des Mines,
de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Extension de la méthode CNDO/2 à l'étude de complexes dérivés du titane.* Note (*) de MM. **Gilles Le Tetour**, **Jean Arriau**, **Max Chaillet** et Mlle **Thérèse Marey**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de l'extension proposée par Hush et Clack (1) de la méthode CNDO/2 aux éléments de la quatrième période, nous proposons un ensemble de paramètres pour l'atome de titane. Les résultats relatifs à $TiCl_4$, TiH_3F et TiH_3^+ sont comparés à ceux obtenus par des méthodes semi-empiriques et *ab initio*.

Les paramètres proposés sont obtenus à partir d'une étude réalisée sur la molécule de $TiCl_4$, composé pour lequel les données expérimentales et théoriques sont nombreuses [(2) à (11)]. Le formalisme original de Hush et Clack appliqué à $TiCl_4$ conduit à des résultats peu satisfaisants notamment en ce qui concerne la répartition des charges (charges trop élevées sur l'orbitale *p* de l'élément de transition); aussi, dans un premier temps et, selon une idée déjà exploitée par Serafini (12), nous avons différencié les coefficients orbitaux 4 *s* et 4 *p* du métal de transition. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus pour les valeurs suivantes des exposants :

Orbitale	Exposants de Clack	Notre travail
4 *s*	1,27	1,27
4 *p*	1,27	0,6
3 *d*	2,24	2,24

Cette seule modification ne permet cependant pas de retrouver le classement expérimental et théorique des niveaux orbitaux. Dans un second temps, nous avons introduit une différenciation au niveau des paramètres de liaison β que nous proposons de calculer par la formule de Wolfsberg-Helmholtz :

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2\,(K_\mu I_\mu + K_\nu I_\nu)\,S_{\mu\nu},$$

soit

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2\,(\beta_\mu + \beta_\nu)\,S_{\mu\nu},$$

d'où les valeurs retenues pour l'atome de titane :

Orbitale	β selon Hush	β notre travail
4 *s*	−7	−15,4
4 *p*	−7	−7,7
3 *d*	−18	−21,8

Avec les paramètres ainsi définis, les résultats obtenus pour $TiCl_4$, TiH_3F et TiH_3^+ sont reportés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Niveaux	CNDO de Dahl	I.N.D.O. Base B_1 (*)	I.N.D.O. Base B_2 (*)	H.F.S.	Notre travail	Données expéri-mentales
t_1........	13,354	13,69	12,54	12,2	15,38	11,78
t_2........	13,993	15,89	12,83	12,7	15,54	12,78
e........	14,896	17,00	13,31	13,0	16,66	–
t_2........	20,998	19,42	17,74	13,8	17,05	13,23
a_1........	18,109	17,03	13,77	14,1	17,07	13,97

(*) Base B_1 : 3 d; 3 d'; 4 s; 4 p; Base B_2 : 3 s; 3 s', 3 p, 3 p'; 3 d, 3 d'.

TABLEAU II

Méthode de calcul	Classement des orbitales moléculaires (u.a.)	Énergie de liaison		population (A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
	Complexe étudié TiH_3F :									
Ce travail.....	$A_1 < A_1 < E < A_1 < E$ $< E < A_1 < E < E < A_1 < A_1$	−0,2855		Ti	0,73	0,06	0,04	0,45	0,26	0,42
				F	1,90	1,93	1,64	–	–	–
				H	1,30	–	–	–	–	–
	Complexe étudié TiH_3F :									
ab initio......	$A_1 < A_1 < A_1 < E < E < E$ $< A_1 < E < A_1 < E < A_1$	−0,2065		Ti	0,7	0,33	0,09	0,37	0,28	0,22
				F	1,94	1,83	1,68	–	–	–
				H	1,30	–	–	–	–	–
	Complexe étudié TiH_3^+ :									
Ce travail....	$A_1 < E < E \lesssim A_1$ $< E < A_1 < E < A_1$	−0,0754		Ti	0,77	0,023	0,004	0,03	0,6	0,3
				H	1,12	–	–	–	–	–
	Complexe étudié TiH_3^+ :									
ab initio......	$E \lesssim A_1 < A_1 < E$ $< A_1 < E < E < A_1$	–		–	–	–	–	–	–	–

(A), Atome; (B), s; (C), $p_{x,y}$; (D), p_z; (E), d_{z^2}; (F), $d_{x^2-y^2}\ d_{xy}$; (G), $d_{xz}\ d_{yz}$.

L'examen des résultats reportés ci-dessus montre que les populations atomiques, les classements orbitaux et les énergies de liaison obtenus par la méthode proposée sont en tous points comparables aux données expérimentales et aux résultats obtenus par des méthodes plus élaborées de type *ab initio*. Nous proposons de conserver la paramétisation mise au point ici pour étudier des molécules du type MX_4, et ultérieurement des composés de fort encombrement du type Cp_2TiX_2.

(*) Séance du 2 février 1976.

([1]) D. W. CLACK, N. S. HUSH et J. R. YANDLE, *J. Chem. Phys.*, 57, 1972, p. 3503.
([2]) J. P. DAHL et H. JOHANSEN, *Thoeret. Chim. Acta*, 11, 1968, p. 26.
([3]) P. A. COX, S. EVANS, A. HAMNETT et A. F. ORCHARD, *Chem. Phys. Lett.*, 7, 1970, p. 414.
([4]) T. PARAMESWARAN et D. E. ELLIS, *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, p. 5.
([5]) D. R. TRUAX, J. A. GEER et T. ZIEGLER, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 6662.
([6]) J. C. SLATER, T. M. WILSON et J. H. WOOD, *Phys. Rev.*, 179, 1969, p. 28.
([7]) J. C. SLATER, J. B. MANN, T. M. WILSON et J. H. WOOD, *Phys. Rev.*, 184, 1969, p. 672.
([8]) J. C. SLATER et K. H. JOHNSON, *Phys. Rev. B*, 5, 1972, p. 844.
([9]) C. A. L. BECKER, C. J. BALLHAUSEN et I. TRABJERG, *Theoret. Chim. Acta*, 13, 1969, p. 355.
([10]) C. A. L. BECKER et J. P. DAHL, *Theoret. Chim. Acta*, 14, 1969, p. 26.
([11]) F. CHOPLIN et G. KAUFMANN, *Theoret. Chim. Acta*, 25, 1972, p. 54.
([12]) A. SERAFINI, J. H. SAVARIAULT, P. CASSOUX et J. F. LABARRE, *Theoret. Chim. Acta*, 36, 1975, p. 241.

Laboratoire de Chimie structurale,
Faculté des Sciences, I.U.R.S.,
avenue Philippon,
64016 *Pau;*
Laboratoire de polarographie organique
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences,
21000 *Dijon.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un dimorphisme du tellurite* $Li_2Te_2O_5$. Note (*) de M. **Alain Norbert**, Mme **Danielle Cachau-Herreillat** et M. **Jacques Moret** présentée par M. Georges Champetier.

Un dimorphisme du type monotropie a été mis en évidence pour le tellurite de lithium $Li_2Te_2O_5$. La phase métastable a été obtenue sous forme de monocristaux. Ses données cristallographiques et les conditions de passage à la forme stable sont précisées.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons décrit deux phases cristallines, Li_2TeO_3 et $Li_2Te_2O_5$, du système TeO_2-Li_2O. L'étude de leur stabilité en atmosphère neutre a permis de mettre en évidence une variété métastable du tellurite $Li_2Te_2O_5$.

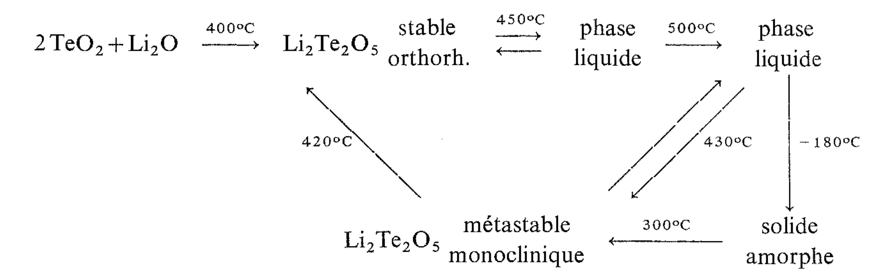
Comme nous l'avions indiqué précédemment, le mélange $2TeO_2+1Li_2O$, chauffé lentement en atmosphère neutre conduit, à 400°C, à la phase $Li_2Te_2O_5$ orthorhombique ([1]). Cette phase qui fond vers 450°C cristallise à nouveau au refroidissement si la température maximale reste très proche de celle de la fusion. Cependant, si la phase liquide est portée au-delà de 500°C, l'analyse radiocristallographique montre, après refroidissement l'existence d'une phase nouvelle, assez mal cristallisée, accompagnée le plus souvent de traces du tellurite Li_2TeO_3. Lorsque le refroidissement est brutal (trempe dans l'air liquide), le solide obtenu est amorphe. L'analyse thermique différentielle à l'échauffement met alors en évidence un pic exothermique de recristallisation vers 300°C, la phase obtenue étant identique à la précédente mais mieux cristallisée.

Si l'échauffement est poursuivi au-delà de la recristallisation, un second effet exothermique apparaît vers 420°C; il correspond à la transformation non réversible vers la forme orthorhombique, ou forme stable, dont la fusion se situe vers 450°C. Le cycle peut ensuite être repris sans qu'apparaisse aucune autre transformation.

Si l'on admet être en présence d'un dimorphisme de $Li_2Te_2O_5$, l'apparition de traces de tellurite Li_2TeO_3 lors de la cristallisation de la nouvelle phase solide doit être accompagnée de la formation d'oxyde TeO_2; en effet un recuit prolongé vers 310°C a permis de mettre en évidence la présence de cet oxyde. D'autre part la synthèse de la variété métastable du tellurite $Li_2Te_2O_5$ a pu être effectuée à partir de mélanges équimoléculaires $Li_2TeO_3+TeO_2$, portés à 340°C en atmosphère neutre. Il est donc légitime d'admettre que la nouvelle phase cristalline mise en évidence est une variété métastable de $Li_2Te_2O_5$, la transformation étant du type monotropie, puisque non réversible à l'état solide.

La température de fusion de la forme métastable a pu être déterminée par analyse thermique en réchauffant très rapidement un échantillon dès l'apparition du pic de cristallisation d'un liquide préalablement porté à 500°C. Cette fusion se situe vers 430°C, alors que celle de la phase stable apparaît vers 450°C.

L'ensemble de ces transformations est schématisé dans le tableau ci-dessous :



La forme métastable a pu être obtenue tant sous forme de poudre que de monocristaux par synthèse hydrothermale vers 380°C sous une pression de 700 kg/cm^2 à partir de mélanges TeO_2+LiOH, H_2O en solution molaire dans l'eau.

TABLEAU I

(Rayonnement K_{α_1} du cuivre)

h k l	d_0	d_c	I/I_0	*h k l*	d_0	d_c	I/I_0
100	8,681 8	8,698 3	20	220	2,068 6	2,069 8	2
002	5,107 3	5,108 7	1	$\bar{5}04$	2,047 3	2,048 2	3
$\bar{2}02$	4,875 4	4,872 5	1	$\bar{1}23$	2,027 3	2,027 9	1
200	4,351 7	4,349 1	100	$\bar{5}02$	2,015 3	2,015 8	1
011	4,275 2	4,275 1	5	$\bar{2}06$	1,997 6	1,997 9	1
111	3,530 9	3,531 2	1	$\bar{4}15$		1,997 0	
012	3,460 7	3,461 6	20	114	1,957 6	1,958 6	1
$\bar{2}12$	3,388 2	3,385 4	80	023	1,935 5	1,936 2	2
$\bar{2}04$	3,043 4	3,042 9	10	$\bar{3}21$	1,916 3	1,916 4	1
$\bar{2}13$	3,005 4	3,006 7	3	312	1,902 6	1,903 5	8
300	2,898 6	2,899 4	40	$\bar{5}14$	1,879 0	1,878 1	1
112	2,873 2	2,872 4	3	$\bar{2}24$	1,861 6	1,861 6	5
$\bar{3}04$	2,827 1	2,828 2	2	$\bar{5}12$	1,852 4	1,853 1	8
$\bar{3}12$	2,785 9	2,786 3	8	$\bar{2}16$	1,838 7	1,839 1	5
013	2,759 2	2,759 3	2	320	1,827 3	1,827 3	1
$\bar{3}11$	2,703 2	2,703 0	1	$\bar{3}24$	1,809 0	1,809 0	1
202	2,669 5	2,670 2	2	$\bar{5}06$	1,803 6	1,804 0	3
$\bar{4}02$	2,564 3	2,540 6	1	500	1,739 0	1,739 7	18
004	2,554 4	2,554 4	3	024	1,731 1	1,730 8	1
$\bar{4}04$	2,436 3	2,436 3	1	321	1,699 5	1,700 4	2
$\bar{3}14$	2,423 7	2,424 3	1	402	1,694 5	1,695 4	2
020	2,353 9	2,353 5	3	$\bar{2}25$	1,689 6	1,689 8	2
212	2,321 8	2,322 5	3	$\bar{5}16$	1,683 9	1,684 5	2
021	2,293 9	2,293 4	2	$\bar{4}21$		1,684 2	
$\bar{4}13$	2,260 7	2,260 9	20	016	1,600 3	1,601 3	1
311	2,179 0	2,179 8	1	$\bar{2}17$	1,588 7	1,589 8	2
400	2,174 0	2,174 6	1	124		1,588 9	
$\bar{4}14$	2,163 6	2,163 6	1	$\bar{6}12$	1,557 4	1,557 8	1
104	2,153 2	2,153 9	2	$\bar{5}17$	1,550 8	1,551 1	1
121		2,153 6		031		1,550 8	
$\bar{2}21$	2,138 6	2,139 5	1	130	1,543 7	1,544 1	3
022		2,137 6		304		1,544 1	

Les cristaux se présentent en plaquettes très minces qui se clivent facilement; les plaquettes obtenues par réaction hydrothermale sont à peu près carrées tandis que celles qui proviennent d'une masse fondue n'ont pas de forme bien définie et semblent constituées de feuillets aux directions cristallographiques légèrement désordonnées. Ceci se traduit, lors de leur étude au rétigraphe de Rimsky par des photographies de qualité très médiocre, avec étirement des taches dont la position ne peut être ainsi bien définie. Cependant, les rétigrammes obtenus avec un cristal provenant d'une synthèse hydrothermale montrent une symétrie monoclinique pour la maille. L'axe de rotation du cristal, situé dans le plan de ce dernier, porte le paramètre b. Les faces principales ou plan des feuillets correspondent aux plans (100) qui conduisent aux raies les plus intenses du diagramme de diffraction X et pratiquement les seules visibles sur certains enregistrements; ces remarques suggèrent une structure en couches liées entre elles de façon assez lâche.

L'extinction des taches d'indice $(h\,0\,l)$ pour $l = 2\,n+1$ et $(0\,k\,0)$ pour $k = 2\,n+1$ correspond au seul groupe spatial $P\,2_1/c$ ou C_{2h}^5.

L'affinement conduit sur les données de 6 diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre permet d'obtenir les paramètres de maille suivants :

$$a = 10{,}375 \pm 0{,}003\,\text{Å}, \quad b = 4{,}707 \pm 0{,}001\,\text{Å}, \quad c = 12{,}187 \pm 0{,}003\,\text{Å},$$

$$\beta = 123{,}03 \pm 0{,}01°.$$

Ces paramètres permettent l'indexation des raies présentes sur les diffractogrammes jusqu'à $\theta = 35°$, avec un coefficient de reliabilité sur les distances réticulaires de $3{,}1\,.\,10^{-4}$ (tableau I).

La masse volumique expérimentale ($\rho_e = 4{,}75$ g/cm^3) implique 4 motifs dans la maille cristalline ($v = 498{,}9 \pm 0{,}3$ Å^3), ($\rho_c = 4{,}65$ g/cm$_3$).

TABLEAU II

	$Li_2Te_2O_5$ forme métastable	$Li_2Te_2O_5$ forme stable
Fusion	430°C	450°C
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P\,2_1/c$	P_{ccn}
paramètres :		
a (Å)	$10{,}375 \pm 0{,}003$	$47{,}177 \pm 0{,}008$
b (Å)	$4{,}707 \pm 0{,}001$	$8{,}182 \pm 0{,}005$
c (Å)	$12{,}187 \pm 0{,}003$	$5{,}191 \pm 0{,}003$
β (Å)	$123{,}03 \pm 0{,}01$	–
V (Å)^3	$498{,}9 \pm 0{,}3$	$1\,027 \pm 2$
Nombre de motifs dans la maille	4	8
Masse volumique (g/cm^3) :		
ρ_e	4,75	4,52
ρ_c	4,65	4,52

Les données concernant les deux variétés du tellurite $Li_2Te_2O_5$ sont rassemblées dans le tableau II.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) J. Moret, D. Cachau-Herreillat, A. Norbert et M. Maurin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1870.

A. N. et D. C.-H. :
Université J.-B. Bokassa,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 908,
République Centrafricaine,
Bangui;

J. M. :
Laboratoire de Chimie minérale C,
E.R.A. 314 *Chimie des matériaux,*
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des composés du niobium V en milieu nitrique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Gué** et **Tivadar Kikindaï**, présentée par M. Paul Laffitte.

Nous avons montré que le niobium V se trouvait sous forme d'hydroxyde colloïdal en milieu nitrique, pour des concentrations de 5.10^{-6} à $0,5.10^{-3}$ M et des acidités de 0,4 à 10 N. Ces sols ont été caractérisés par des méthodes utilisant la diffusion de la lumière, la microscopie électronique, l'électrophorèse et l'ultracentrigufation. D'autre part, il apparaît que ces sols peuvent être floculés par l'acide dibutylphosphorique ou extraits dans un excès de cet acide organique.

L'extraction parasite de certains métaux en milieu nitrique, par le phosphate tributylique (TBP) ou par son principal produit de dégradation, l'acide dibutylphosphorique (HDBP) limite souvent la purification de l'uranium et du plutonium au cours du retraitement des combustibles nucléaires [1].

Parmi ces métaux, citons le niobium, dont le comportement en milieu nitrique est encore assez mal défini. Les études portant sur ce sujet [2] sont souvent contradictoires et font état d'espèces anioniques, cationiques ou neutres, ou de colloïdes contenant l'élément.

Nous avons essayé d'apporter quelques précisions sur la chimie du niobium en milieu nitrique et examiné plus particulièrement ses composés colloïdaux ainsi que leurs extractions par le TBP et le HDBP.

Les études ont porté sur des solutions nitriques de Nb V obtenues par dilution d'une liqueur d'hexaniobate de potassium, conservée dans l'hydroxyde de potassium 0,2 M. La gamme des concentrations que nous avons explorée est comprise entre 5.10^{-6} et $0,5.10^{-3}$ M. L'acidité nitrique variant de 0,4 à 10 N.

CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS COLLOÏDAUX DU NIOBIUM V EN MILIEU NITRIQUE. — Lorsqu'on traite les solutions nitriques de niobium par ultracentrifugation, on s'aperçoit qu'une quantité importante de niobium est sédimentée. Il existe donc dans les solutions, des composés à poids moléculaires élevés que nous avons examinés par des méthodes telles que : la diffusion de la lumière, la microscopie électronique, l'électrophorèse, l'ultracentrifugation.

En utilisant la diffusion de la lumière ainsi que la microscopie électronique, nous avons pu établir que les sols présents dans nos solutions ont une forme voisine de celle des pelotes statistiques, dont la distance moyenne entre les deux extrémités de la chaîne macromoléculaire varie de 70 à 300 nm. Le système est donc polydispersé, mais on ne constate pas de variation importante de l'agrégation avec l'acidité nitrique du milieu.

L'image électronique permet en outre de voir que chaque agrégat est constitué par un nombre important de micelles d'hydroxyde de niobium dont la forme peut être assimilée à de petits disques de diamètre compris entre 15 et 30 nm.

Ces sols traversent des ultrafiltres de 10 nm ce qui indique donc que les liaisons intermicellaires sont faibles et que des micelles n'ont pas une structure rigide (structure cristalline).

La stabilité de ces solutions colloïdales diminue avec l'accroissement de la concentration en acide nitrique.

La dissymétrie Z mesurée par diffusion de la lumière (diffusion de Debye) croît avec H^+ ce qui semble correspondre à une variation de structure des sols. En effet, par observation au microscope électronique, on remarque que pour des acidités supérieures à 3 N, les sols après séchage restent entourés d'une gaine liquide.

L'étude des mobilités électrophorétiques moyennes $\bar{u}$ en fonction de l'acidité nitrique permet de voir que ces sols sont chargés positivement pour des acidités comprises entre 1 et 7 N. En dehors de ces limites, les migrations sont faibles voire nulles. La figure 1 montre que $\bar{u}$ croît à peu près linéairement jusqu'à des acidités voisines de 5 N. Il y a donc dans un premier temps, accroissement du nombre des groupes ionogènes; ce qui correspond

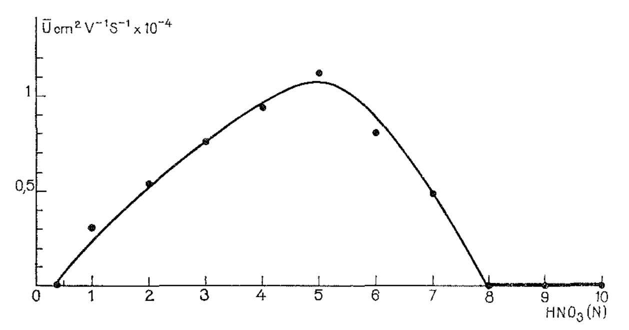


Fig. 1. — Variation de la mobilité moyenne des sols de niobium avec l'acidité nitrique des solutions (Nb : 10^{-4} M)

vraisemblablement à la dissociation superficielle de l'hydroxyde de niobium telle que la prévoit Babko ([3]) :

$$Nb(OH)_5 + m\,H^+ \rightleftarrows Nb(OH)_{5-m}^{m+} + m\,H_2O.$$

Au delà de 5 N, $\bar{u}$ diminue pour devenir très petite, voire nulle au delà de 8 N; ce qui peut correspondre à une complexation partielle par les ions NO_3^-.

On obtient peu de résultats par ultracentrifugation car souvent l'accroissement du gradient de concentration par sédimentation provoque la fluoculation des colloïdes. Par cette méthode on peut tout au plus approcher la constante de sédimentation, qui serait comprise entre 1,5 et $7.10^{-13}.S^{-1}$. La nature électrolytique de ces colloïdes explique les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir des résultats reproductibles ou juxtaposables.

Extraction des colloïdes de niobium par le HDBP dilué dans le dodécane. — Nous n'avons en aucun cas observé une floculation ou une extraction de ces sols par le TBP. Par contre, pour des teneurs faibles en HDBP, ces colloïdes sont floculés. Ils se regroupent à l'interface sous forme d'un composé blanc, amorphe. Lorsque la teneur en HDBP croît, le précipité se solubilise et il y a transfert du niobium vers la phase organique. La figure 2 reproduit un exemple de la répartition des différentes fractions de niobium entre la phase aqueuse, le précipité et la phase organique, en fonction de la dilution du HDBP dans le dodécane. On voit apparaître deux zones I et II distinctes, qui correspondent respectivement à la floculation des sols et à la solubilisation du précipité niobique dans la phase organique.

L'allure de ces courbes n'est pas spécifique au niobium, on peut l'observer notamment avec d'autres ions comme le zirconium ([4]). On note cependant un certain nombre de faits qui sont propres à l'état colloïdal du niobium :

1. La précipitation du Nb V n'intervient pas si on solubilise HDBP dans la phase aqueuse nitrique. Elle ne se produit qu'en présence d'une phase organique (dodécane par exemple). Afin d'expliquer cette particularité, nous avons dissous cet acide organique dans une solution colloïdale de niobium. L'observation au microscope électronique des sols formés dans ces conditions, permet de voir que HDBP intervient comme un dépolymérisant et qu'il se fixe sur les micelles. La fixation des ions $(DBP)^-$ rend la micelle partiellement organophile, l'autre partie restant hydrophile. Cette double affinité explique le mécanisme particulier de floculation que l'on observe aux interfaces solvant-solution.

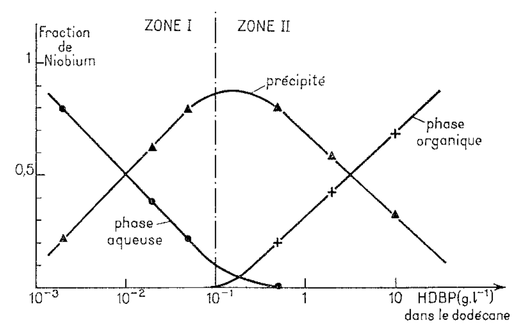


Fig. 2. — Répartition de niobium entre les phases aqueuses, organiques et le précipité quand la teneur en HDBP varie (phase aqueuse initiale : HNO_3.9 N, Nb : 10^{-4} M)

2. La distribution du niobium dans le système triphasé est aléatoire, cependant, l'allure des courbes obtenues est toujours identique à celle de la figure 2. On ne peut pas déterminer la stœchiométrie de cette réaction de précipitation.

En isolant le précipité et en suivant sa solubilisation dans une phase organique contenant des quantités variables de HDBP, nous avons pu montrer que la réaction de solubilisation (zone II, *fig.* 2) peut s'écrire :

$$\underset{\substack{\text{précipité}\\\text{de composition}\\\text{exacte indéterminée}}}{(\text{HDBP.Nb})} + \underset{\substack{\text{en phase}\\\text{organique}\\\text{(dodécane)}}}{(\text{HDBP})_2} \rightleftarrows \underset{\text{phase organique}}{[(\text{HDBP.Nb})\ (\text{HDBP})_2]}.$$

La constante apparente de cette réaction a été trouvée égale à

$$2{,}2.10^{-2} \pm 0{,}2.10^{-2} \text{ à } 20°\text{C}.$$

(*) Séance du 26 janvier 1976.

([1]) P. Miquel, *B.I.S.T.*, n° 184, septembre 1973, p. 57.
([2]) B. I. Nabinavet, *Russian J. Inorg. Chem.*, 9, 1964, p. 590-593.
([3]) A. K. Babko et coll., *Russian J. Inorg. Chem.*, 8, 1963, p. 957-961.
([4]) A. S. Solovkin et coll., *Russian J. Inorg. Chem.*, 14, 1969, p. 1780-1783.

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92260 *Châtenay-Malabry*
et
Département de Génie radioactif, C.E.N.,
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du xénon. Étude de quelques dérivés fluorés.* Note (*) de MM. **John H. Holloway, Gary J. Schrobilgen, Pierre Granger** et **Christian Brevard**, transmise par M. Jean Barriol.

Les spectres RMN haute résolution et transformée de Fourier de ^{129}Xe ont été obtenus pour un certain nombre de dérivés fluorés du xénon. De nouveaux déplacements chimiques ont été obtenus pour ce noyau lourd, et des corrélations ont été établies avec les résultats de la RMN du fluor. Celles-ci fournissent un moyen d'obtenir le degré de covalence de la liaison Xe—F.

La RMN du fluor 19 a déjà été employée dans l'étude des structures et des propriétés des dérivés fluorés et oxyfluorés du xénon, de leurs cations et de leurs espèces covalentes [([1]) à ([5])]. Des informations complémentaires importantes peuvent être obtenues en observant le xénon par RMN. L'étude de ce noyau présente un intérêt particulier car il peut présenter des états d'oxydation très différents (+2, +4, +6, +8).

En dehors de l'étude par RMN du xénon sous forme gazeuse ([6]), peu de travaux ont été consacrés à ce noyau [([7]), ([8]), ([9])]. Nous avons utilisé la transformée de Fourier avec une sonde carbone 13 à 22,63 MHz en faisant varier le champ afin d'obtenir la résonance.

TABLEAU

Composé	δ^{129} Xe (*)	J_{Xe-F}	Solvant	T (°C)
XeF_2	1 750	5 616 (t)	BrF_5	28
$FXeSO_3F$	1 613	5 848 (d)	BrF_5	—77
XeF_2	1 592	5 652 (t)	HF	28
$FXeFMoOF_4$	1 383	5 117 (d) ([a]) 6 139 (d) ([b])	BrF_5	—80
$FXeFWOF_4$	1 331	5 051 (d) ([a]) 6 196 (d) ([b])	BrF_5	—66
$(FXe)_2SO_3F^+$	1 258	6 428 (d)	BrF_5	—77
$(FXe)_2F^+$	1 051	4 865 (d) ([a]) 6 740 (d) ([b])	BrF_5	—57
XeF^+	574	7 594 (d)	SbF_5	28
XeF_5^+	23,9	165 (q) 1 377 (d)	HSO_3F	—80
$XeOF_4$	0	1 123 (q)	pur	28
$XeOF_3^+$	—238	434 (t) 1 018 (d)	SbF_5	28
XeF_4	—253	3 823 (q)	BrF_5	28
XeF_3^+	—595	2 609 (t) 2 384 (q)	SbF_5	28

(*) Les déplacements chimiques sont donnés positivement pour les résonances se trouvant à haut champ par rapport à $XeOF_4$.

([a]) Couplage avec le fluor doublement lié.

([b]) Couplage avec le fluor terminal.

Les mesures ont été effectuées sur l'appareil « Bruker » de l'Université de Nancy I. Nous avons pris comme référence externe $XeOF_4$ qui est un liquide pur stable à température ordinaire et qui peut être obtenu de façon très reproductible.

Nous limiterons notre étude aux seuls déplacements chimiques ; les constantes de couplage élevées (jusqu'à 7 000 Hz) ont déjà été étudiées [(1) à (5)]. Les premiers résultats sont présentés dans le tableau. De ceux-ci et ceux donnés par la littérature [(8), (9), (10)]

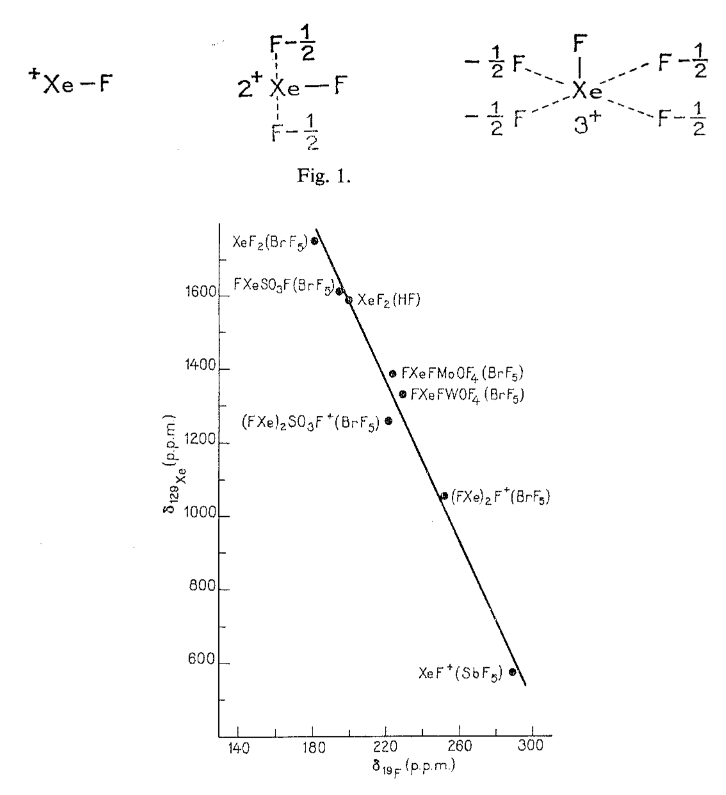


Fig. 1.

Fig. 2. — Déplacement chimique du xénon en fonction de celui du fluor.

il apparaît que la gamme des déplacements chimiques du xénon est très importante, de l'ordre de 7 000 parties par million. Si la théorie des déplacements chimiques des noyaux lourds n'est pas encore clairement élucidée, un tel résultat montre cependant que le facteur dominant est le terme paramagnétique de l'expression de l'effet d'écran de Ramsey (11).

La variation du caractère ionique de la liaison xénon-coordinat modifie le moment angulaire orbital du xénon et en conséquence le terme paramagnétique de l'effet d'écran (12). On constate par exemple un effet de déblindage pour XeF^+, XeF_3^+ et $XeOF_3^+$ comparé à XeF_2, XeF_4, $XeOF_4$. Un accroissement de l'électronégativité du xénon par l'élimination d'un ion fluor provoque une diminution du caractère ionique des autres liaisons avec le xénon et corrélativement engendre un accroissement de la contribution paramagnétique conduisant à un déplacement vers les bas champs.

Les composés du xénon (II) se trouvent à plus haut champ que les dérivés du xénon (IV) ou du xénon (VI); la position à plus bas champ de XeF_4 et XeF_3^+ comparée aux composés du xénon (VI), contraste avec les déplacements chimiques du fluor 19 qui croissent suivant la série Xe (VI) Xe (IV) Xe (II) [(1), (2), (4)].

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le sens de variation du déplacement chimique de Xe pour la série XeF^+, XeF_3^+, XeF_5^+ n'est pas compatible avec le modèle de la liaison à trois centres et quatre électrons [(13), (14), (15)]. Ce modèle conduit à la distribution de charge suivante (*fig.* 1) où les liaisons en pointillés indiquent les liaisons à trois centres et quatre électrons.

L'expérience montre que XeF_5^+ résonne à 619 parties par million à plus haut champ que XeF_+^3 et à 550 parties par million à plus bas champ que XeF^+. La distribution de charge obtenue figure 1 n'est pas compatible avec ce résultat si l'on admet qu'avec une charge positive croissante la contribution paramagnétique décroit.

Il existe une relation linéaire (*fig.* 2) entre les déplacements chimiques du xénon dans les dérivés du xénon (II) et les déplacements chimiques du fluor terminal pour ces mêmes composés. Une relation similaire a été observée entre le déplacement chimique du fluor 19 et la constante de couplage ^{129}Xe-^{19}F [(1), (2)].

La RMN du xénon apparaît comme un moyen efficace pour l'étude structurale de ses dérivés. Elle est aussi un moyen d'obtenir le degré de caractère ionique de la liaison XeF terminale, celui-ci décroissant de XeF_2 à XeF^+.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) R. J. Gillespie et G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 765.
(2) R. J. Gillespie, A. Netzer et G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 1455.
(3) R. J. Gillespie et G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 1694.
(4) R. J. Gillespie et G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 2370.
(5) J. H. Holloway, G. J. Schrobilgen et P. Taylor, *J.C.S. Chem. Com.*, 1975, p. 40.
(6) C. J. Jameson, A. K. Jameson et S. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 62, 1975, p. 4224.
(7) T. H. Brown, E. B. Whipple et P. H. Verdier, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 3029.
(8) T. H. Brown, E. B. Whipple et P. H. Verdier, *Noble-Gaz Compounds*, 1963, p. 263.
(9) K. Seppelt et H. H. Rupp, *Z. Anorg. Chem.*, 409, 1974, p. 331.
(10) K. Seppelt et H. H. Rupp, *Z. Anorg. Chem.*, 409, 1974, p. 338.
(11) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 303.
(12) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1, 1965, p. 151-157, Pergamon Press.
(13) G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 446.
(14) R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 112.
(15) D. E. McKee, A. Zalkin et N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1713.

J. H. H. et G. J. S. :
Department of Chemistry,
Leicester University,
Leicester LE1-7RH,
Grande-Bretagne;
P. G. :
I.U.T de Rouen,
B. P. n° 47,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*
C. B. :
Bruker Spectrospin S. A.,
67160 *Wissembourg.*

CATALYSE. — *Énergie de liaison de l'oxygène avec le réseau des oxydes mixtes* MoO_3/Fe_2O_3 *et oxydation sélective du propène*. Note (*) de MM. **Jean-Louis Portefaix, Michel Forissier, Christian Pralus, François Figueras** et **Philippe de Montgolfier**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré l'énergie de liaison de l'oxygène avec le réseau d'oxydes mixtes Mo-Fe partiellement réduits. Elle croît avec le degré de réduction pour les composés riches en fer, décroît pour ceux qui sont pauvres et reste constante pour le molybdate de fer. L'activité de ces catalyseurs pour la formation d'acroléine à partir du propène ne peut pas lui être reliée simplement.

L'origine de la sélectivité et de l'activité des catalyseurs dans l'oxydation ménagée du propène est l'objet de diverses interprétations, et nombreuses sont les études qui lui sont consacrées.

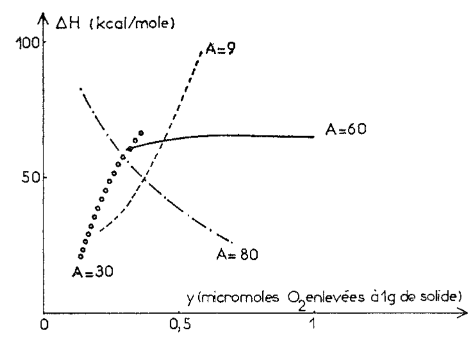


Fig. 1. — Enthalpie de dissociation de la réaction $Fe_xMo_yO_z \rightarrow Fe_xMo_yO_{z-2} + O_2$ en fonction du degré de réduction y du solide.

Parmi les catalyseurs, les oxysels et les oxydes complexes présentent un intérêt certain. Il est couramment admis que l'oxygène nécessaire à la formation d'acroléine est extrait du solide ([1]). Selon Boreskov ([2]) et Germain ([3]), l'activité serait reliée à la mobilité de l'oxygène : lorsque l'énergie de réoxydation du solide est grande, l'étape lente serait la réduction du catalyseur, alors que, quand elle est faible ce serait l'oxydation. L'énergie de liaison de l'oxygène du réseau, et le degré de réduction du solide dans les conditions de la réaction peuvent donc être des facteurs importants à déterminer.

Nous avons entrepris de mesurer la pression d'oxygène en équilibre à différentes températures avec des oxydes mixtes de molybdène (MoO_3) et de fer (Fe_2O_3); le processus opératoire a été décrit auparavant ([4]) : il présente, sur la méthode de l'isochore ([2]), l'avantage de ne pas nécessiter de correction pour tenir compte de variations du degré de recouvrement du solide; en effet on mesure des pressions d'équilibre en fonction du degré de recouvrement à température constante.

Les variations d'entropie et d'enthalpie de réduction d'un solide sont reliées à la pression d'oxygène P en équilibre à la température T avec le solide par la loi théorique :

$$\mathrm{Log}\,P = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}.$$

L'exploitation graphique de cette loi impose de reproduire exactement les températures de mesure; les interpolations nécessaires peuvent introduire des causes d'erreur supplé-

mentaires. Aussi avons-nous préféré modéliser les variations d'entropie et d'enthalpie, par des fonctions continues du degré de réduction y dont les paramètres sont déterminés par une méthode de moindres carrés. Les fonctionnelles suivantes ont été choisies à cause de leur flexibilité :

$$(a) \qquad \Delta H(y) = \sum a_i y^i \quad \text{et} \quad \Delta H(y) = \sum b_i y^i,$$

$$(b) \qquad \Delta H(y) = a_1 + a_2(1 - e^{-a_3 y^2}), \qquad \Delta S(y) = b_1 + b_2(1 - e^{-b_3 y^2}).$$

Il s'avère que ces deux types de fonctionnelles donnent des résultats comparables dans les cas étudiés ici, aussi la loi utilisée ne sera pas précisée par la suite.

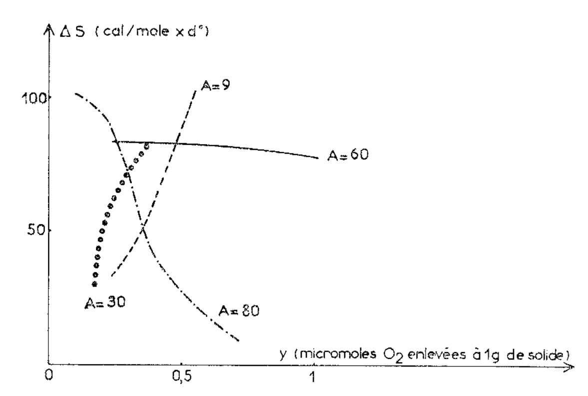


Fig. 2. — Variation d'entropie en fonction de y.

Les catalyseurs sont caractérisés par A, le pourcentage atomique de molybdène, c'est-à-dire, le rapport 100 Mo/(Mo+Fe), où Mo et Fe sont les nombres d'atomes de molybdène et de fer par gramme de solide. Ils sont préparés par coprécipitation de paramolybdate d'ammonium et de nitrate ferrique. Le précipité est lavé et séché 12 h à 120°C, puis traité 48 h à 460°C sous courant d'air.

Le dépouillement des résultats, par la méthode présentée plus haut, met en évidence une imprécision importante des résultats expérimentaux, imprécision qui n'apparaît pas clairement dans une exploitation graphique. Sans aucun doute, elle est due à la grande durée des expériences qui permet au catalyseur d'évoluer : les surfaces spécifiques du solide diminuaient légèrement en cours d'expérience; malgré ces restrictions sur la précision des mesures, l'allure très différente des courbes représentant les variations de ΔH et ΔS avec le degré de réduction y (*fig.* 1 et 2) est significative.

On note que, pour tous les solides étudiés, le sens de variation de ΔS en fonction de y est toujours identique à celui de ΔH. Cela signifie qu'un atome d'oxygène a d'autant moins de degrés de liberté qu'il est plus fortement lié au solide. Les courbes relatives au catalyseur A = 9 sont superposables à celles obtenues par Joly ([5]), quand on les exprime en fonction d'un degré de réduction massique; les résultats de Joly ont été obtenus avec de l'oxyde de fer Fe_2O_3 pur de surface spécifique (8,7 m^2/g) bien inférieure à celle de notre catalyseur (80 m^2/g) : aussi est-il vraisemblable que l'oxygène soit en équilibre avec tout le solide, et non pas seulement avec la surface.

Le composé A = 60 est le molybdate de fer : il ne présente pas de variations significatives de ΔH et de ΔS avec le degré de réduction. La réduction de ce composé fait intervenir plusieurs réactions, et en particulier la décomposition de MoO_3 en MoO_2. L'étude structurale par rayons X révèle que dans le solide partiellement réduit il y a plus de MoO_2 que de MoO_3; ce dernier oxyde est donc beaucoup plus facilement réductible dans le molybdate que lorsqu'il est pur.

Le composé A = 80 présente une décroissance, surprenante à première vue, de ΔH et de ΔS. Ce résultat pourrait être en accord avec la structure proposée par Pernicone (6) pour le molybdate ferrique. La structure des composés plus riches en molybdène que celui-ci serait constituée d'une solution solide de MoO_3 dans le molybdate ferrique, stabilisée par l'introduction d'ions $O^{- -}$ excédentaires dans le réseau. L'élimination de ces oxygènes labiles conduirait alors à la création de lacunes, qui permettraient une grande mobilité

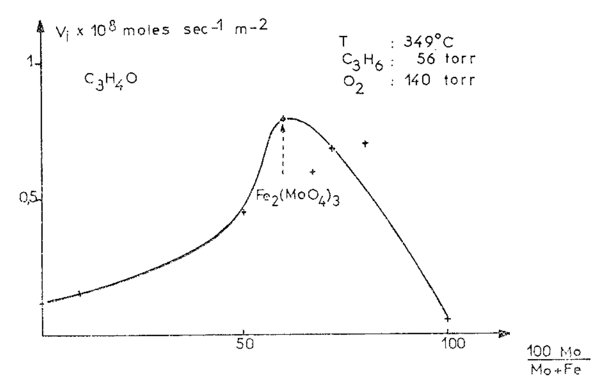


Fig. 3. — Variation de la vitesse de fonction de l'acroléine rapportée à l'unité de surface en fonction de la composition du catalyseur.

de l'oxygène, donc une énergie d'adsorption beaucoup plus faible; la diminution simultanée de ΔS entraîne globalement une croissance de la variation d'énergie libre entre réactifs et produits, ce qui régule l'avancement de la réaction.

Nos résultats concernant l'énergie de liaison initiale, peuvent être comparés à ceux de Gel'bshtein (7) : d'après cet auteur l'énergie de liaison de l'oxygène avec un oxyde mixte MoO_3/Fe_2O_3 chauffé à 450°C dans l'air pendant 10 h est une fonction croissante de A; ce résultat est en accord avec les valeurs extrapolées à $y = 0$ sur les courbes de la figure 1.

La variation de la vitesse de formation de l'acroléine, rapportée à l'unité de surface, en fonction de la composition du catalyseur est illustrée sur la figure 3. Qualitativement, cette variation est celle prévisible [(2), (8)] en prenant en compte les énergies de liaison de l'oxygène avec les catalyseurs non réduits. En fait, dans les conditions de l'expérience le solide est partiellement réduit, et on ne connaît pas son état : aussi est-il difficile de préciser cette interprétation. De plus, l'entourage des atomes de molybdène est tétraédrique dans le molybdate de fer, et octaédrique dans MoO_3; la courbe de la figure 3 peut donc également être interprétée par une différence d'activité des sites molybdène avec la symétrie de leur entourage : les sites tétraédriques seraient plus actifs que ceux qui sont octaédriques.

En conclusion, cette étude montre qu'il faudrait connaître le degré de réduction du catalyseur dans les conditions de la réaction pour relier, de façon non ambiguë, l'activité des catalyseurs fer-molybdène, pour la formation d'acroléine à partir du propène, à l'enthalpie de réduction du solide. Par contre, il semble que cette activité soit liée à la présence d'ions molybdène possédant une coordinence 4.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) G. W. Keulks, *J. Catal.*, 19, 1970, p. 232.

(2) G. K. Boreskov, V. V. Popovsky et U. A. Sazonov, *Proc. IVe Congr. Intern. Catalyse*, Moscou 1968, Communication n° 33.

(3) J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1048.

(4) M. Forissier, J. L. Portefaix et L. de Mourgues, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1306.

(5) J.-P. Joly, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 1019 et *Thèse*, Lyon, Université Claude Bernard, 1974.

(6) G. Fagherazzi et N. Pernicone, *J. Catal.*, 16, 1970, p. 321.

(7) Yu. A. Mischenko, T. A. Adamiya et A. I. Gel'Bstein, *Kin i kat*, 11, 1970, p. 927.

(8) J. E. Germain, *Intra Science Chem. Repts.*, 6, 1972, p. 101.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne*.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Calcul du tenseur des contraintes permettant la déformation plastique homogène d'un cristal de structure cubique à faces centrées ou cubique centrée.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Suivant une méthode proposée antérieurement les trois égalités exprimant qu'un tenseur de contraintes est symétrique donnent un moyen commode pour évaluer les déformations élémentaires et le tenseur des contraintes qui interviennent dans la déformation plastique homogène d'un cristal métallique c. f. c ou c. c. Des hypothèses très générales sur les lois physiques de la déformation plastique permettent d'expliciter sous une forme très simple les trois égalités en question.

Dans de précédentes publications nous avons indiqué comment il convient de modifier les théories de von Mises et Taylor pour calculer les glissements, les rotations et les contraintes qui interviennent dans la déformation plastique homogène d'un cristal de structure cubique à faces centrées ou cubique centrée [(1) à (4)]. Nous avons montré, en particulier, que les trois conditions :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}, \tag{1}$$

exprimant que le tenseur des contraintes $\overline{\overline{C}}$ est symétrique peuvent être utilisées pour calculer les trois composantes de la rotation du réseau cristallin [(3), (4)].

La forme analytique des relations (1) dépend évidemment des lois physiques du glissement. Il est toutefois possible de l'expliciter d'une manière très simple en restant dans le cadre d'hypothèses très générales concernant ces lois. Nous admettons :

1° pour un cristal c. f c : que le glissement suivant une direction $\mathbf{G}_i$ d'un plan P_i de type $\{111\}$ impose l'existence, dans le plan P_i, d'une cision $\boldsymbol{\tau}_i$ de direction $\mathbf{G}'_i$ et d'intensité τ_i : $\mathbf{G}_i$ détermine $\mathbf{G}'_i$ et τ_i;

2° pour un cristal c. c. : que le glissement suivant un plan P_i dans une direction $\mathbf{G}_i$ de type $\langle 111 \rangle$ impose que, dans les plans passant par $\mathbf{G}_i$, la cision $\boldsymbol{\tau}_i$ ait une intensité maximale donnée τ_i pour un plan P'_i : P_i détermine P'_i et τ_i.

Nous supposons donc seulement :

1° que les contraintes normales aux plans de glissement n'interviennent pas;

2° que les glissements qui se produisent suivant différents systèmes n'ont pas d'influence les uns sur les autres.

Ces hypothèses englobent toutes celles qui ont été utilisées jusqu'à maintenant.

Considérons maintenant un cristal c. f. c. soumis aux contraintes définies par le tenseur :

$$\overline{\overline{C}} = ||\sigma_{ij}||.$$

Conformément à la méthode proposée antérieurement, nous admettons provisoirement que $\overline{\overline{C}}$ n'est pas forcément symétrique.

On calcule aisément, en fonction des composantes σ_{ij} de $\overline{\overline{C}}$, les quatre cisions τ_i suivant les plans P_i. En écrivant que :

(2) $$\sigma_i = \tau_i,$$

on obtient douze équations dont huit sont indépendantes. En désignant par

$$(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$$

les cosinus directeurs de chacune des quatre directions τ_i on aura par exemple pour le plan (111) :

$$\alpha_1 \tau_1 = \frac{1}{3\sqrt{3}}(2\sigma_{11}+2\sigma_{12}+2\sigma_{13}-\sigma_{21}-\sigma_{22}-\sigma_{23}-\sigma_{31}-\sigma_{32}-\sigma_{33}),$$

$$\beta_1 \tau_1 = \frac{1}{3\sqrt{3}}(-\sigma_{11}-\sigma_{12}-\sigma_{13}+2\sigma_{12}+2\sigma_{22}+\sigma_{23}-\sigma_{31}-\sigma_{32}-\sigma_{33}),$$

$$\gamma_1 \tau_1 = \frac{1}{3\sqrt{3}}(-\sigma_{11}-\sigma_{12}-\sigma_{13}-\sigma_{21}-\sigma_{22}-\sigma_{23}-2\sigma_{31}+2\sigma_{32}+2\sigma_{33}).$$

En affectant les indices $i = 1, 2, 3, 4$ respectivement aux plans (111), $(1\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(11\bar{1})$ et en posant, pour plus de commodité :

$$a_1 = \sqrt{3}(\alpha_1-\beta_1)\tau_1, \qquad b_1 = \sqrt{3}(\alpha_1-\gamma_1)\tau_1;$$
$$a_2 = \sqrt{3}(\alpha_2+\beta_2)\tau_2, \qquad b_2 = \sqrt{3}(\alpha_2-\gamma_2)\tau_2;$$
$$a_3 = \sqrt{3}(\alpha_3+\beta_3)\tau_3, \qquad b_3 = \sqrt{3}(\alpha_3+\gamma_3)\tau_3;$$
$$a_4 = \sqrt{3}(\alpha_4-\beta_4)\tau_4, \qquad b_4 = \sqrt{3}(\alpha_4+\gamma_4)\tau_4;$$

on peut calculer, à l'exception de la contrainte hydrostatique $\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}$, toutes les composantes de $\overline{\overline{C}}$. On obtient :

(3)
$$\left\{\begin{aligned}
\sigma_{11}-\sigma_{22} &= \frac{1}{4}(a_1+a_2+a_3+a_4),\\
\sigma_{11}-\sigma_{33} &= \frac{1}{4}(b_1+b_2+b_3+b_4),\\
\sigma_{12} &= \frac{1}{4}(b_1-b_2-b_3+b_4),\\
\sigma_{21} &= \frac{1}{4}(-a_1+a_2+a_3-a_4+b_1-b_2-b_3+b_4),\\
\sigma_{13} &= \frac{1}{4}(a_1+a_2-a_3-a_4),\\
\sigma_{31} &= \frac{1}{4}(a_1+a_2-a_3-a_4-b_1-b_2+b_3+b_4),\\
\sigma_{23} &= \frac{1}{4}(-a_1+a_2-a_3+a_4),\\
\sigma_{32} &= \frac{1}{4}(-b_1+b_2-b_3+b_4).
\end{aligned}\right.$$

Les trois conditions (1) prennent alors la forme très simple suivante :

(4) $$a_1 - a_2 = a_3 - a_4 = b_1 - b_4 = b_3 - b_2$$

ou encore

(5) $$\left\{\begin{array}{l} \alpha_1 \tau_1 - \alpha_2 \tau_2 - \alpha_3 \tau_3 + \alpha_4 \tau_4 = \beta_1 \tau_1 + \beta_2 \tau_2 + \beta_3 \tau_3 + \beta_4 \tau_4, \\ \beta_1 \tau_1 + \beta_2 \tau_2 - \beta_3 \tau_3 - \beta_4 \tau_4 = \gamma_1 \tau_1 - \gamma_2 \tau_2 - \gamma_3 \tau_3 + \gamma_4 \tau_4, \\ \gamma_1 \tau_1 + \gamma_2 \tau_2 + \gamma_3 \tau_3 + \gamma_4 \tau_4 = \alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2 - \alpha_3 \tau_3 - \alpha_4 \tau_4. \end{array}\right.$$

Ce sont ces relations qui, en général, permettront de calculer la rotation du réseau cristallin pendant la déformation plastique du cristal. Si elles sont satisfaites, on déduit de (3):

(6) $$\left\{\begin{array}{l} \sigma_{11} - \sigma_{22} = \frac{1}{4} (a_1 + a_2 + a_3 + a_4) = \frac{1}{2} (a_1 + a_4) = \frac{1}{2} (a_2 + a_3), \\ \sigma_{11} - \sigma_{33} = \frac{1}{4} (b_1 + b_2 + b_3 + b_4) = \frac{1}{2} (b_1 + b_2) = \frac{1}{2} (b_4 + b_4), \\ \sigma_{12} = \sigma_{21} = \frac{1}{4} (b_1 - b_2 - b_3 + b_4) = \frac{1}{2} (b_1 - b_3) = \frac{1}{2}(-b_2 + b_4), \\ \sigma_{13} = \sigma_{31} = \frac{1}{4} (a_1 + a_2 - a_3 - a_4) = \frac{1}{2} (a_1 - a_3) = \frac{1}{2} (a_2 - a_4), \\ \sigma_{23} = \sigma_{32} = \frac{1}{4}(-a_1 + a_2 - a_3 + a_4) = \frac{1}{2}(-a_1 + a_2) = \frac{1}{2}(-a_3 + a_4). \end{array}\right.$$

Les relations (4), (5) et (6) s'appliquent sans aucune modification au système c. c. si l'on désigne par $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ les cosinus directeurs de la normale orientée au plan P_i' défini précédemment, en affectant les indices $i = 1, 2, 3, 4$ respectivement aux directions $[111]$, $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[11\bar{1}]$. Pour obtenir ce résultat il suffit d'observer que si deux plans P_i et P_j sont normaux, la cision τ_{ij} dans le plan P_i suivant une normale à P_j est égale à la cision τ_{ji} dans le plan P_j suivant la normale correspondante à P_i.

Nous nous proposons de montrer ultérieurement comment les relations (4), (5) et (6) peuvent être obtenues à partir de considérations énergétiques.

(*) Séance du 26 janvier 1976.

(1) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1327.
(2) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1145.
(3) C. Goux, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 255.
(4) C. Goux, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 72, 1975, p. 693.

Département de Métallurgie,
École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Résistance d'une polyoléfine à la fissuration sous contrainte en milieu liquide.* Note (*) de MM. **Jacques Schultz** et **Martin E.R. Shanahan,** présentée par M. Georges Champetier.

Les premiers résultats d'une étude consacrée à la fissuration d'un polyéthylène sous contrainte dans un environnement liquide ont mis en évidence deux phénomènes essentiels :

— pour de faibles contraintes appliquées, le temps de fissuration est essentiellement fonction des interactions s'établissant à l'interface liquide-solide;

— pour des contraintes plus élevées, un effet dynamique est observé et le temps de rupture, dépendant de l'aptitude du liquide à mouiller le front de fracture, est gouverné par le coefficient d'étalement et la viscosité du liquide.

INTRODUCTION. — Les matériaux macromoléculaires subissent, au cours de leur exploitation, un certain nombre de contraintes qui déterminent leur durée de vie. Parmi ces contraintes, les phénomènes de fissuration sous tension dans un environnement liquide, semblent jouer un rôle prépondérant. En effet, les polyoléfines par exemple, malgré leur très bonne stabilité, peuvent subir une rupture rapide lorsqu'elles sont soumises simultanément à une contrainte mécanique et à l'action d'un liquide alors qu'elles résistent, en général, à l'effet de la sollicitation mécanique seule ou à l'agression du liquide seul. Le but du travail entrepris a été d'étudier les aspects thermodynamiques et cinétiques de ces phénomènes en tentant de dégager les principaux paramètres susceptibles de les influencer.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Le polymère choisi dans cette étude est un polyéthylène basse densité (0,917) présentant une faible résistance à la fissuration. Dans une première étape, trois liquides ont été examinés : une huile de silicone (SO) et de l'isopropanol (IPA) connus pour leurs propriétés fissurantes et du tricrésylphosphate (TCP) en raison de sa tension de surface élevée. Les phénomènes intervenant à contrainte constante étant, en général, plus faciles à interpréter, nous avons développé un test dans lequel le polymère est soumis à une traction uniaxiale; le système est entièrement immergé dans le liquide de fissuration et le fluage de l'éprouvette de polyéthylène est suivi, à l'aide d'un cathétomètre, jusqu'à sa rupture.

RÉSULTATS. DISCUSSION. — Il a pu être montré que la déformation ε de l'éprouvette en milieu liquide est une fonction linéaire du temps t, en coordonnées logarithmiques, (exemple de la figure 1) et répond à une équation du type :

$$\varepsilon = \mathrm{A}\, t^{n}\, e^{\alpha\sigma} \qquad (1)$$

dans laquelle A, n et α sont des constantes et σ la contrainte appliquée.

Les courbes de fluage ainsi obtenues sont superposables à celles obtenues en milieu atmosphérique; seuls différent les temps de rupture. Ce fait suggère que le phénomène de fissuration ne résulte pas, dans ce cas, d'un simple effet de gonflement du polymère par le liquide, comme l'ont suggéré certains auteurs [(1), (2)].

Ces courbes représentatives des nombreux essais à différentes températures, à diverses contraintes appliquées, dans plusieurs agents fissurants, montrent également que la rupture de l'éprouvette intervient lorsque l'élongation atteint une déformation critique constante (voisine de 10 % à une température de 40°C); cette déformation correspond sensiblement à la limite de déformation élastique du polyéthylène considéré.

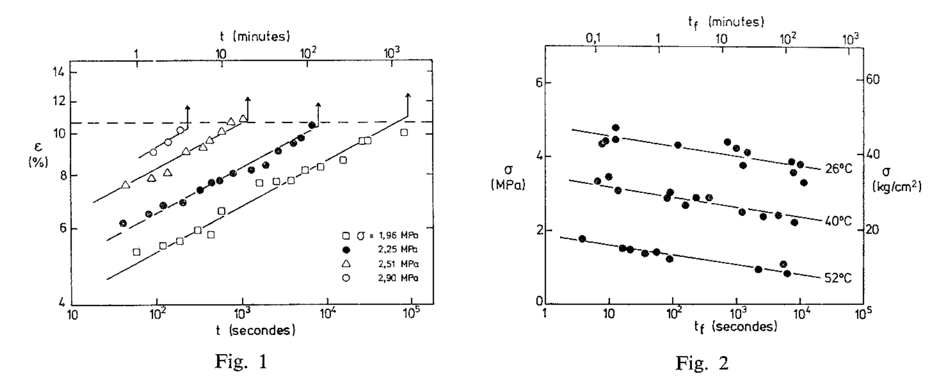


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes-types de fluage du polyéthylène.
Variation de la déformation avec le temps en milieu huile de silicone à 40°C.

Fig. 2. — Variation du temps de fissuration avec la contrainte appliquée et la température en milieu huile de silicone.

Les renseignements les plus significatifs sur les mécanismes sont obtenus en étudiant la variation du temps de fissuration t_f avec la contrainte appliquée σ. Cette variation est décrite par l'équation (2) (dans le cas où n'intervient pas l'effet cinétique décrit plus loin) :

$$\sigma = \mathrm{B} - \mathrm{C}\,\mathrm{Ln}\, t_f \qquad (2)$$

obtenue à partir de l'équation (1) en admettant une déformation à la rupture ε_f, constante.

La figure 2 vérifie une telle équation et confirme des résultats connus, en particulier le fait que le temps de rupture en milieu liquide est d'autant plus court que la contrainte appliquée est plus grande ou que la température est plus élevée.

Cependant, nous n'insisterons ici que sur des résultats nouveaux donnant lieu à des interprétations originales des mécanismes de fissuration sous contrainte en milieu liquide.

Deux aspects importants ont ainsi pu être mis en évidence (*fig.* 3).:

Aspect thermodynamique. — Pour des temps de rupture longs, correspondant à des contraintes appliquées peu élevées, aucune différence significative n'est observée pour les trois liquides considérés. Ce phénomène peut être interprété en considérant les interactions interfaciales existant entre le liquide et le solide à l'équilibre, c'est-à-dire en admettant que le mouillage et la propagation de fracture sont concomitants. Étant donné que seules interviennent des interactions de dispersion entre le solide et le liquide, il est possible de calculer la réduction de l'énergie de cohésion du polymère résultant de ces interactions ([3]) :

$$\frac{W_{\mathrm{COH/liq}}}{W_{\mathrm{COH/air}}} = \frac{\gamma_{\mathrm{SL}}}{\gamma_{\mathrm{S}}},$$

$W_{COH/liq}$ est l'énergie de cohésion du polyéthylène en milieu liquide; $W_{COH/air}$ son énergie de cohésion à l'air; γ_{SL} l'énergie libre interfaciale polyéthylène-liquide et γ_S l'énergie libre de surface du polyéthylène.

Ce rapport peut être exprimé à l'aide des diverses composantes de l'énergie libre superficielle du solide et du liquide (4) et les résultats portés sur le tableau vérifient que les liquides considérés, bien que présentant des énergies de surface γ_L très différentes, réduisent de façon sensiblement identique la cohésion du polyéthylène.

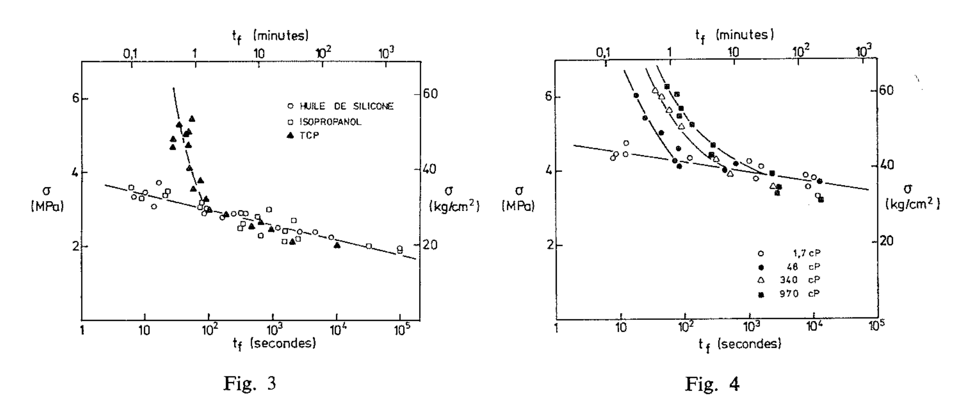


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Relations contrainte appliquée-temps de fissuration en fonction de la nature du liquide (à 40°C).

Fig. 4. — Influence de la viscosité de l'huile de silicone sur les relations contrainte-temps de fissuration (à 26°C).

TABLEAU

Liquides	γ_L (mJ/m²)	$\frac{W_{COH/liq}}{W_{COH/air}}$ (%)	S (mJ/m²)	η (cP)
Huile de silicone	18,7	8	+ 15,2	1,7
Isopropanol	21,7	8	+ 12,3	2,0
TCP	40,9	5	− 5,8	80

Des essais, actuellement en cours, utilisant l'éthylène-glycol, pour lequel le rapport est voisin de 50 %, vérifient au moins qualitativement ces hypothèses.

Une telle interprétation doit donc permettre de prédire l'aptitude d'un liquide à fissurer un solide donné, connaissant simplement les différentes composantes de son énergie de surface.

ASPECT CINÉTIQUE. — Pour des temps de rupture courts, inférieurs à la minute, correspondant à de fortes contraintes appliquées, on observe, au contraire, une très nette différentiation de la résistance du polyéthylène selon le liquide considéré. Cet effet est vraisemblablement dû à un phénomène cinétique, la vitesse de mouillage de certains liquides (tricrésylphosphate, en particulier) devenant inférieure à la vitesse de propagation de la fracture.

Deux facteurs fondamentaux conditionnent la vitesse de mouillage et traduisent par conséquent la difficulté du liquide à pénétrer dans la fissure en cours de croissance :

— d'une part le coefficient d'étalement S du liquide sur le solide, marquant l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide et défini par $S = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL}$;

— d'autre part, la viscosité η du liquide.

Les valeurs de S et η portées dans le tableau vérifient au moins qualitativement, la validité de nos hypothèses en permettant de prévoir une différence de comportement entre le tricrésylphosphate d'une part et les deux autres liquides, d 'autre part.

L'importance respective de ces deux facteurs est actuellement en cours d'étude, en examinant l'influence de liquides ayant, d'une part même coefficient d'étalement et différentes viscosités et, d'autre part, même viscosité et des coefficients d'étalement différents. L'utilisation d'huiles de silicone, de même énergie de surface et possédant des viscosités comprises entre 1,7 et 970 cP nous a ainsi permis de montrer de manière quantitative, que le phénomène cinétique est, en effet, directement lié à la viscosité de l'agent de fissuration (*fig.* 4).

Conclusion. — Ces premiers travaux ont ainsi permis de mettre en évidence quelques paramètres conditionnant le phénomène de fissuration d'un polymère sous contrainte en milieu liquide. Il a été montré, en particulier, que les caractéristiques mécaniques du polymère de même que l'énergie de surface et la viscosité du liquide jouent un rôle prépondérant.

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) G. Menges, R. Riess et H. J. Suchanek, *Kunstoffe*, 64, (4), 1974, p. 200.

(2) E. H. Andrews, G. M. Levy et J. Willis, *J. Material Sc.*, 8, 1973, p. 1000.

(3) H. Schonhorn, H. L. Frisch et R. V. Albarino, *J. Polym. Sci.*, *Polym. Phys. éd.*, 11, 1973, p. 1013.

(4) F. M. Fowkes, *Treatise on Adhesion an Adhesives*, R. L. Patrick, ed, Marcel Dekker, New York, 1, chap. 9, 1967, p. 325.

Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides,
24, *avenue du Président Kennedy,*
68200 *Mulhouse.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Migration en chromatographie couche mince de dérivés aminés en fonction de l'humidité.* Note (*) de Mlle **Christiane Guinchard**, MM. **Jean-Louis Laurent**, **Jean-Dominic Masson** et **Jacques Panouse**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la migration en chromatographie en couche mince d'amines aliphatiques et d'aminophénols dans différents solvants, en particulier l'orthochlorophénol, en fonction de l'humidité de l'adsorbant. Les courbes obtenues diffèrent selon l'importance relative des phénomènes de partage et d'adsorption qui varie selon l'environnement du groupe aminé.

Dans une précédente publication nous avons relaté les caractères de séparation en chromatographie en couche mince (CCM) de dinitro-2.4 phénylhydrazones et de phénols en fonction de l'humidité de la couche mince ([1]).

Nous avons poursuivi cette étude sur des composés aminés aliphatiques et aromatiques afin de comparer les résultats obtenus à ceux des séries précédemment étudiées; il nous paraissait en effet intéressant de vérifier si les interprétations que nous avions antérieurement proposées pour rendre compte des phénomènes observés pouvaient être confirmées dans cette série de composés polaires.

Nous rappelons que la migration des dinitro-2.4 phénylhydrazones est modifiée par la teneur en eau croissante de la couche mince qui substitue une chromatographie de partage à une d'adsorption. Dans la migration des phénols, l'influence de l'humidité du support ne devient importante que pour des teneurs en eau élevées : pour ces molécules plus polaires que les dinitro-2.4 phénylhydrazones, la chromatographie en couche mince est essentiellement d'adsorption.

Le présent travail est effectué à l'aide d'une cuve « VARIO KS CAMAG » qui permet de modifier la teneur en eau de la couche mince, par la technique dite de préchargement, avec un mélange d'eau et d'acide sulfurique de composition variable, pendant 30 mn ([2]). Les plaques utilisées sont revêtues d'une couche de « Kieselgel G » de 0,25 mm d'épaisseur et activées par simple séchage à l'air durant 24 h. On dépose 2 mcl d'une solution à 5 p. mille avant le préchargement. Après développement, les taches d'amines sont révélées à l'aide de ninhydrine à 0,1 % dans le butanol.

Dans une première série d'expériences, le développement est effectué en utilisant le benzène comme solvant. Dans ces conditions, tous les composés aminés étudiés, qu'ils soient aromatiques ou aliphatiques, ne migrent pas, à l'exception de l'aniline.

D'autres solvants tels que : méthanol, butanol, butanone, acétate d'éthyle, tétrahydrofuranne, ne provoquent pas de migration des composés aminés étudiés; par contre le diméthylformamide, l'acide acétique, plus polaires, entraînent un déplacement avec le front du solvant. Le seul composé qui nous a permis de réaliser une migration sélective des amines est l'orthochlorophénol. Celui-ci a donné les résultats suivants dont les principaux sont reportés sur les courbes 1 et 2.

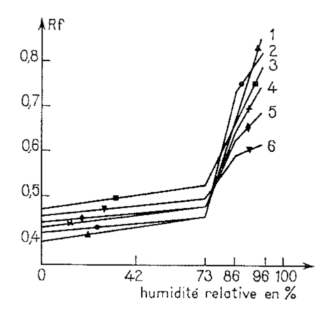
Nous observons :

— que l'aniline migre avec le front du solvant,

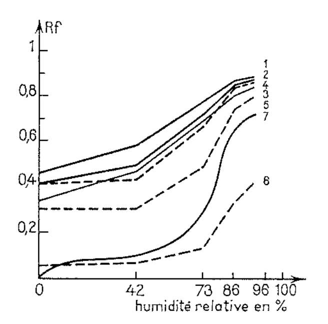
— que les amines aliphatiques et leurs chlorhydrates, les aminophénols et les acides aminobenzoïques voient leur R_f croître avec l'humidité. L'accroissement n'est pas régulier

et la forme de la courbe des R_f en fonction de l'humidité est différente selon la nature des composés (voir courbes 1 et 2).

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — On peut supposer, comme nous avons déjà été conduits à l'admettre antérieurement ([1]), que l'eau bloque les sites actifs de la silice, surtout à partir de 70 % d'humidité relative. Mais en utilisant le benzène comme solvant, il se



Courbe 1 : Variation des R_f en fonction de l'humidité relative d'amines dans l'orthochlorophénol. n° 1, décylamine; n° 2, hexylamine; n° 3, éthyl-2 hexylamine-1; n° 4, pentylamine; n° 5, butylamine; n° 6, propylamine.



Courbe 2 : Variation des R_f en fonction de l'humidité relative des dérivés aminés dans l'orthochlorophénol. n° 1, amino-4 phénol; n° 2, amino-2 phénol; n° 3, amino-3 phénol; n° 4, acide amino-4 benzoïque; n° 5, acide amino-2 benzoïque; n° 6, acide amino-3 benzoïque; n° 7, isotherme d'adsorption d'eau du gel de silice type 60 « MERCK ».

produit des liaisons électrostatiques fortes entre la silice et le composé aminé dont le Q_i d'adsorption est de l'ordre de 5 à 8 selon Snyder ([3]), d'où absence de migration sauf pour l'aniline.

Avec l'*o* chlorophénol, solvant qu'un groupe hydroxyle et un Q_i de 4,20 rendent beaucoup plus polaire que le benzène, il y aurait adsorption compétitive entre l'amine et ce solvant. Mais si l'adsorption sur la silice de l'*o* chlorophénol varie peu avec l'humidité relative comme nous l'avons montré dans une précédente communication ([1]), il n'en est pas de même pour les amines : la liaison de celles-ci avec la silice est d'autant plus forte que la teneur en eau est plus faible. Ceci montre que la migration en fonction de l'humidité n'est pas seulement liée à la polarité.

Pour les aminophénols et les acides aminobenzoïques, la courbe de R_f suit fidèlement l'isotherme d'adsorption de l'eau (*voir* courbe 2). On peut penser que, plus les sites actifs de la silice sont bloqués par l'eau, moins le composé peut s'y fixer et plus le R_f augmente.

Pour les aminophénols, composés du groupe 2 de Snyder ([4]), l'isomère *p* est moins adsorbé que le *m*, comme cela était prévisible; toutefois l'isomère *o*, bien que chelaté, a un R_f légèrement inférieur à celui du dérivé *p* substitué.

Pour les acides aminobenzoïques, composés du groupe 3 de Snyder, les dérivés *o* et surtout *p* sont nettement moins adsorbés que les *m*, ce qui ne semble pas en accord avec la théorie proposée par Snyder ([4]).

Pour les amines primaires aliphatiques simples les R_f restent faibles si la teneur en eau est inférieure à 70 %; par contre pour des teneurs plus élevées le R_f augmente brusquement et ceci d'autant plus que le reste R de NH_2 est plus lipophile d'où inversion des R_f pour une humidité relative de 80 % environ (*voir* courbe 1). Ceci donne à penser qu'il y a passage d'un phénomène d'adsorption à un phénomène de partage.

CONCLUSION. — Les amines aliphatiques, composés polaires, nécessitent pour migrer en chromatographie d'adsorption des solvants fortement polaires tels que l'*o* chlorophénol. Celui-ci entre en compétition avec le composé aminé pour se fixer sur les sites actifs de la silice. Néanmoins, la meilleure séparation est obtenue lorsque la plaque est imprégnée de quantités importantes d'eau. A ce moment interviennent de façon prédominante les phénomènes de partage classiquement utilisés pour la séparation des amines [([5]), ([6]), ([7])].

Par contre, les aminophénols et les acides aminobenzoïques sont bien séparés par l'*o* chlorophénol, même lorsque l'humidité relative est assez faible : le phénomène d'adsorption intervient alors. Nous poursuivons actuellement des recherches afin de mieux définir le mécanisme de fixation de ces dérivés aromatiques sur la silice. Quoi qu'il en soit, dans le système que nous préconisons, l'humidité relative de la plaque doit être sévèrement contrôlée pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

(*) Séance du 2 février 1976.

([1]) C. GUINCHARD, T. T. TRUONG, J.-D. MASSON et J.-J. PANOUSE, *Chromatographia*, 8, (10), 1975, p. 584.
([2]) F. GEISS et H. SCHLITT, *Chromatographia*, 1, 1968, p. 392-402.
([3]) L. R. SNYDER, *Principles of Adsorption Chromatography*, 1968, p. 264.
([4]) L. R. SNYDER, *Principles of Adsorption Chromatography*, p. 315 et suivantes.
([5]) P. BAUMAN, N. NARA SIMHASARI, *J. Chromatog.*, 86, 1973, p. 269-293.
([6]) P. VANDOT, *J. Chromatog.*, 59, 1971, p. 203-208.
([7]) K. YASUDA, *J. Chromatog.*, 60, 1971, p. 144-149.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
U.E.R. Sciences médicales et pharmaceutiques,
25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extraction des hexafluoroacétylacétonates alcalins par le nitrobenzène ou le nitrométhane. Homoconjugaison et interprétation d'effets synergiques.*

Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat** et M. **Marcel Grall**, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons montré l'existence, dans les deux solvants organiques, de complexes d'un type nouveau où l'alcalin est chélaté, les anions complexes énolate alcalin-ion énolate dont l'effet synergique sur l'extraction d'un autre cation s'est trouvé ainsi expliqué. D'une façon générale, l'efficacité de l'extraction des différents cations alcalins augmente avec la solubilité de l'eau dans le solvant considéré mais la sélectivité varie en sens inverse.

Dans la Note précédente ([1]), nous avons présenté nos résultats concernant l'extraction des énolates alcalins et montré que, dans les deux solvants organiques choisis, l'ion énolate peut se lier à l'énol grâce à l'atome d'hydrogène acide de ce dernier. Mais certains faits expérimentaux restaient encore inexpliqués, tels la faible influence d'un excès d'énol $\overline{HR}$ sur l'extraction de l'énolate de lithium et l'accroissement inattendu de l'extraction du césium en présence de lithium. Ce dernier fait avait déjà été qualitativement remarqué dans le cas de la thénoyltrifluoroacétone et Healy avait invoqué à son sujet un effet de synergie sans en préciser l'origine ([2]).

Homoconjugaison énolate alcalin — ion énolate. — Nous avons supposé que deux cycles énolate peuvent s'unir, grâce à un atome alcalin également lié aux quatre atomes d'oxygène et formant pont entre les deux cycles, en un système conjugué : $\overline{MR_2^-}$:

$$\left[\ \mathrm{HC}\langle(\mathrm{O})_2\rangle\mathrm{M}\langle(\mathrm{O})_2\rangle\mathrm{CH}\ \right]^-$$

et ceci d'autant mieux que l'atome est plus petit. Ce serait donc l'anion $\overline{LiR_2^-}$ qui serait le plus stable.

Nous définissons deux nouvelles constantes :

$$\overline{\beta}_M = \frac{(\overline{MR_2^-})}{(\overline{MR})(\overline{R^-})} \quad \text{et} \quad \overline{K}_{ass_M} = \frac{(\overline{MR_2^-})}{(\overline{M^+})(\overline{R^-})^2} = \frac{\overline{\beta}_M}{\overline{K}_{d_M}}.$$

et choisissons des cas simples où des simplifications sont autorisées :

Extraction de petites quantités de M^+ (*traceur par exemple*) *en présence d'un excès d'énolate de* M'^+ *susceptible de donner* $\overline{M'R_2^-}$, M étant plus gros que M' pour que l'association $\overline{MR_2^-}$ n'intervienne pas; on calcule, si $(\overline{M'^+}) \gg (\overline{M^+})$:

$$(1) \qquad [D_M - K_{e_M}(R^-)]^2 = \frac{K_{i_M}^2}{K_{i_{M'}}}[1 + \overline{K}_{ass_{M'}} K_{i_{M'}} (R^-)^2],$$

où D_M est fonction d'une seule inconnue, la constante d'association $\overline{K}_{ass_{M'}}$ relative au cation M'^+ porteur de R^- ; les autres constantes sont maintenant connues ([1]).

Association par liaison lithium $\overline{LiR_2^-}$. — Nous avons choisi les deux couples :

$$\overset{*}{Cs}{}^+ - LiR \quad \text{et} \quad \overset{*}{Na}{}^+ - LiR.$$

La relation (1) se simplifie, plus particulièrement dans le cas du césium où $\overline{CsR}$ est toujours négligeable devant $\overline{Cs^+}$, tandis que $(\overline{R^-})$ est négligeable devant $(\overline{LiR_2^-})$, finalement seul anion extracteur du césium. Il reste alors la relation très simple :

$$D_{Cs} = K_{i_{Cs}} \sqrt{\overline{K}_{ass_{Li}}} (R^-). \qquad (2)$$

Avec les deux solvants, la courbe $D = f(R^-)$ est bien une droite passant par l'origine dont la pente permet le calcul de $\overline{K}_{ass_{Li}}$ puis de β_{Li}.

Dans le cas du couple $\overset{*}{Na}{}^+ - LiR$, la relation est un peu moins simple car $\overline{NaR}$ étant un donneur de $\overline{R^-}$ plus faible que $\overline{CsR}$, sa concentration n'est pas négligeable devant celle de $\overline{Na^+}$ et il faut considérer l'expression

$$D_{Na} - K_{e_{Na}} (R^-) = K_{i_{Na}} \sqrt{\overline{K}_{ass_{Li}}} (R^-) \qquad (3)$$

pour retrouver la variation linéaire précédente avec (R^-). Le rapport des deux pentes en (2) et (3) est égal à la constante d'échange $K_{e_{Cs/Na}}$. Les deux valeurs trouvées pour $\overline{K}_{ass_{Li}}$ avec le césium (2) et le sodium (3) concordent à mieux de 20 % près, ce qui confirme la validité de notre hypothèse et conduit à corriger légèrement la valeur de $K_{e_{Li}}$ obtenue à partir de l'extraction de LiR pur.

Association par liaison sodium $\overline{NaR_2^-}$. — Avec le couple $\overset{*}{Cs}{}^+ - NaR$, à partir de la relation (1), nous étudions la fonction :

$$D_{Cs}^2 \text{ ou } [D_{Cs} - K_{e_{Cs}} (R^-)]^2 = f(R^-)^2 = \frac{K_{i_{Cs}}^2}{K_{i_{Na}}} + K_{i_{Cs}}^2 \overline{K}_{ass_{Na}} (R^-)^2$$

et calculons $\overline{K}_{ass_{Na}}$ puis $\overline{\beta}_{Na}$.

D'après les valeurs portées dans le tableau ci-dessous, nous constatons que la stabilité de l'anion dimère diminue quand le pouvoir solvatant du solvant croît, c'est pourquoi ces chélates des alcalins n'existent pas dans l'eau. D'autre part, elle diminue comme attendu de $\overline{LiR_2^-}$ à $\overline{NaR_2^-}$. Il n'est pas facile de savoir si les trois alcalins suivants permettent, eux aussi, la dimérisation. D'après une récente étude conductimétrique commencée par l'un de nous, il semble bien que les anions $\overline{KR_2^-}$ et $\overline{RbR_2^-}$ se forment dans le nitrobenzène avec une constante de formation qui pourrait être de l'ordre de 100.

TABLEAU

	Na		Li		H	
	Φ NO_2	$MeNO_2$	Φ NO_2	$MeNO_2$	Φ NO_2	$MeNO_2$
$\overline{K}_{ass}$	$2,5.10^9$	$9,7.10^4$	$2,7.10^{12}$	7.10^7	–	–
$\overline{\beta}$	$4,2.10^3$	14	$2,2.10^5$	$1,8.10^3$	115	15

Dans le nitrométhane contenant des cations $\overline{Cs^+}$ ou $\overline{Rb^+}$, ces derniers s'apparient aux anions $\overline{LiR_2^-}$ ou $\overline{NaR_2^-}$.

Dans le nitrobenzène, la situation est peut-être encore plus compliquée, l'hypothèse de l'existence de trimères mixtes ne pouvant être exclue.

Grâce à l'étude des équilibres de partage, nous avons donc pu connaître les espèces présentes dans les deux solvants organiques choisis et calculer les constantes d'équilibre. La tendance à la complexation des cations alcalins par l'énolate s'observe déjà dans le cas des énolates simples $\overline{MR}$. On constate en effet, d'après les valeurs des constantes données dans la Note précédente [1], que ces sels sont beaucoup moins dissociés dans les deux solvants que des sels ioniques, la dissociation augmentant comme attendu avec la taille de l'alcalin.

A notre connaissance, l'existence d'homoconjugaison avec chélation de l'alcalin du type sel alcalin-base $^-$ n'avait pas encore été signalée.

C'est en raison de l'existence de l'anion $\overline{LiR_2^-}$ que le césium peut être quantitativement extrait en présence d'énolate de lithium. Le partage du césium met ainsi $\overline{LiR_2^-}$ en évidence indirectement grâce au caractère anionique de ce dernier, bien que sa concentration soit faible et que le rapport $\overline{LiR_2^-}/\overline{LiR}$ ne soit que de 0,1. D'autre part, parce que $\overline{LiR_2^-}$ est beaucoup plus stable que $\overline{HR_2^-}$, un excès d'énol a peu d'influence sur l'extraction de l'énolate de lithium.

Si notre démonstration de l'existence des anions $\overline{HR_2^-}$ et $\overline{MR_2^-}$ est rigoureuse, les récentes hypothèses de l'un de nous sur la présence de trimères simples ou mixtes dans le nitrobenzène ont par contre actuellement un caractère spéculatif, le domaine d'existence éventuelle de tels composés étant étroit, limité par la solubilité des énolates et probablement d'autres facteurs.

Nous reportant toujours au tableau des résultats dans la Note précédente, nous pouvons, au point de vue de l'extraction, comparer les deux solvants de même constante diélectrique : le nitrométhane, meilleur solvant, est plus efficace et plus dissociant mais moins sélectif que le nitrobenzène, les constantes K_i augmentant cependant toujours avec le rayon ionique.

Ayant étudié l'extraction de sels alcalins par d'autres solvants [3], nous pensons que cette différence est liée à la solubilité de l'eau dans le solvant, laquelle y conditionne le degré d'hydratation des ions. Pour l'extraction d'un cation très hydrophile, un solvant est d'autant plus efficace que l'eau s'y trouve plus soluble, c'est-à-dire que l'état d'hydratation du cation est plus voisin de ce qu'il est dans l'eau, ce qui correspond au moindre travail d'extraction. La sélectivité au contraire est meilleure quand le solvant dissout peu d'eau; bien que l'extraction soit plus difficile, l'hydratation des cations dans la phase organique étant alors plus faible, cette hydratation varie vraisemblablement beaucoup plus d'un cation à l'autre.

Lorsque l'eau est assez soluble dans le solvant, il y a nivellement de comportement : les tailles des cations hydratés doivent être voisines, l'ion central est dissimulé par la couche d'hydratation; les constantes d'échange ionique $K_{e_{M/M'}}$ sont proches de l'unité.

Au point de vue pratique, d'après l'ensemble de nos résultats, l'utilisation de l'hexafluoroacétylacétone permet la séparation quantitative césium-sodium mais cette dicétone est coûteuse, toxique et trop peu stable pour se prêter au recyclage.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) S. Tribalat et M. Grall, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 399; dans *Solvent Extr. Res. Jérusalem*, 1969, éd. S. Kertes et Y. Marcus, John Willey, 1969; M. Grall, *Thèse*, Paris, 1972; S. Tribalat et M. Grall, 25e *Congrès IUPAC*, Jérusalem, juillet 1975 et *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 457.

(2) T. V. Healy, dans *Solv. Ext. Chem.*, éd. D. Dyrssen, Amsterdam, 1967.

(3) S. Tribalat, non publié.

Laboratoire de Chimie-Physique,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le tellurure supérieur de gallium* Ga_2Te_5. Note (*) de
M. **François Alapini**, Mlle **Micheline Guittard**, Mme **Maud Julien-Pouzol** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le tellurure supérieur de gallium, précédemment décrit sous la formule $GaTe_3$, possède en réalité la composition Ga_2Te_5. L'étude d'un monocristal montre un réseau quadratique, avec $a = 7{,}96$ Å et $c = 6{,}96$ Å; Z = 2; groupe spatial I 4, I $\bar{4}$ ou I 4/*m*. Il n'est stable qu'entre 400 et 495°C, cette dernière température correspondant à sa décomposition péritectique. A la température ordinaire, il se décompose progressivement en Ga_2Te_3 et tellure.

L'existence d'un tellurure supérieur de gallium a été envisagée pour la première fois par Klemm et Vogel (1). Sa formule, $GaTe_3$, résultait de la construction de Tammann appliquée aux pics endothermiques situés à 470°C, et liés à sa décomposition péritectique. Cependant, les auteurs ne comprenaient pas ses conditions de formation et ils ne le faisaient pas figurer dans le diagramme de phase Ga-Te.

Puis Newman, Brice et Wright (2) observent que ce composé n'est pas stable à la température ambiante et situent sa formation vers 408°C, d'après une anomalie observée dans sa courbe de résistivité en fonction de la température. Cependant, dans le diagramme de phases qu'ils proposent, la région riche en tellure n'est pas clairement indiquée; ils fixent la décomposition thermique du composé à 429°C. Par ailleurs, ils déduisent du diagramme de Debye et Scherrer que le composé est hexagonal ($a = 6{,}43$ Å; $c = 14{,}20$ Å) en précisant que le groupe spatial ne peut être déterminé en raison de la mauvaise qualité du diagramme. Nous noterons que rien, dans le travail de ces auteurs, n'apporte une confirmation de la formule proposée par Klemm et Vogel.

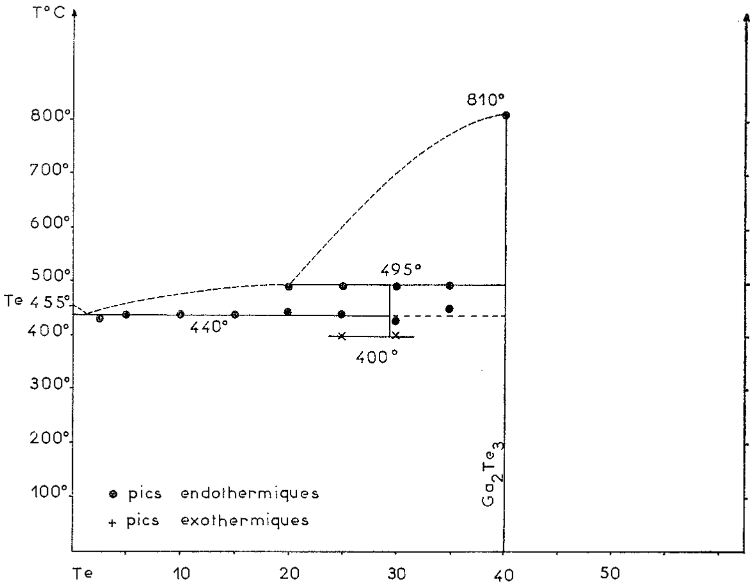
Dale (3) reprenant l'étude du diagramme de phase Ga-Te par métallographie et diffraction de rayons X, ne peut obtenir le diagramme de poudre de « $GaTe_3$ ».

Nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à définir les conditions de formation et de synthèse du tellurure le plus riche en tellure du système Ga-Te. On sait que le gallium est un métal qui, bien que fondant vers 30°C, possède une tension de vapeur extrêmement faible inférieure à 10^{-3} mmHg jusque vers 1 200 °C. Il en résulte que sa combinaison avec les autres éléments est difficile, et nous avons constaté qu'il ne réagit convenablement avec le tellure que si leur mélange est porté au moins à 1 000°C, soit très au-delà de la fusion des constituants. Les préparations sont suivies d'un refroidissement lent.

Dans de telles conditions de synthèse, les seules phases observées, par diffraction de rayons X, dans les produits riches en tellure, sont Ga_2Te_3 et le tellure. Nous confirmons ainsi que le tellurure supérieur disparaît au cours du refroidissement lent, et n'est donc pas stable aux basses températures.

Nous avons ensuite effectué l'analyse thermique du système, et nous décrirons ici l'étude portant sur la région riche en tellure. Au voisinage de la composition $GaTe_3$, nous constatons la présence d'un pic exothermique relativement large et d'intensité moyenne vers 400°C, suivi de deux pics endothermiques d'intensité forte, situés respectivement à 440 et à 495°C. Le pic exothermique correspond à la formation du tellurure supérieur à partir du mélange $Te + Ga_2Te_3$. Cette formation est prouvée : 1° par des trempes effectuées de part et d'autre de cette température, qui montrent l'existence du tellurure

supérieur au-delà de 400°C; 2° par des analyses thermiques effectuées rapidement sur le tellurure supérieur obtenu par trempe, et dans lesquelles le pic exothermique ne se manifeste plus. La formation exothermique de ce tellurure établit que le mélange Ga_2Te_3+Te est métastable dans ces conditions; elle implique que la formation du tellurure supérieur a lieu, au cours de l'échauffement, avec un certain retard. Il semblerait donc que le domaine de stabilité de cette phase commence à une température plus basse que celle qui est ainsi déterminée.



Portion du diagramme de phase comprise entre le tellure et le composé Ga_2Te_3, montrant le domaine de stabilité de Ga_2Te_5.

Le pic endothermique à 440°C augmente d'intensité parallèlement à la teneur en tellure et correspond à l'eutectique, qui est situé en deçà de 5 at. Te p. cent. Le pic à 495°C a son intensité la plus grande vers 25 à 30 at. Te p. cent et est attribué à la décomposition péritectique du tellurure supérieur. On remarque cependant que les intensités de ces deux pics n'évoluent pas de façon régulière l'une par rapport à l'autre, et qu'en particulier le pic à 440°C s'observe de part et d'autre du composé. Cette anomalie est due à ce que la formation du tellurure supérieur, vers 400°C, ne peut être complète au cours de l'analyse thermique, et qu'il subsiste un mélange de Te et de Ga_2Te_3, en proportion variable suivant les essais.

Les conclusions tirées de l'analyse thermique ont été confirmées par un examen en chambre de Guinier-Lenné, portant sur un mélange $Te+Ga_2Te_3$ correspondant à la composition $GaTe_3$. On constate, vers 395°C, la formation d'un composé qui disparaît vers 470°C.

Le diagramme de diffraction de rayons X de ce tellurure supérieur est très semblable à celui décrit par Newman et coll. (²), mais s'en distingue par quelques réflexions supplémentaires d'intensité faible. Il ne peut s'interpréter dans une maille hexagonale (tableau).

Il devenait nécessaire de préparer des monocristaux pour déterminer à la fois le véritable réseau cristallin et la formule de ce tellurure. Après de multiples essais, des cristaux convenables ont été obtenus en chauffant dans une ampoule scellée un tellurure de composition $GaTe_3$ avec 1/100 d'iode en poids à la température de 400°C, pendant 15 jours.

TABLEAU

Diffractogramme de Ga_2Te_5 *quadratique*

Intensités relatives	*d* (Å)	Indices	Intensités relatives	*d* (Å)	Indices
9	5,64	1 1 0	16	2,097	2 3 1
3	5,21	0 1 1	47	2,025	1 2 2
6	3,88	2 0 0	10	1,983	4 0 0
7	3,44	0 0 2	13	1,924	1 2 3
100	3,162	2 1 1	48	1,868	3 3 0
5	2,928	1 1 2	64	1,854	4 1 1
84	2,811	2 2 0	28	1,776	2 4 0
12	2,597	2 0 2	3	1,729	3 0 3
36	2,513	1 3 0	4	1,714	4 0 2
9	2,473	3 0 1 / 1 0 3 / 2 3 1	4	1,641	1 1 4
			5	1,622	3 2 3
			8	1,157	4 3 1

L'ampoule est trempée. Un monocristal de 500 × 120 × 50 μ a été isolé et étudié en chambre de Weissenberg. Le réseau est quadratique, de paramètres $a = 7{,}96$ Å; $c = 6{,}96$ Å. La condition d'extinction $h+k+l = 2n$ conduit au groupe spatial I 4, I $\bar{4}$ ou I $4/m$. Ce réseau n'est pas compatible avec la formule $GaTe_3$, mais conduit à un excellent accord entre les masses volumiques mesurées (5,85 $g.cm^{-3}$) et calculées (5,85 $g.cm^{-3}$) en plaçant deux formules Ga_2Te_5 par maille. Les difficultés de préparation signalées plus haut ne permettent pas de différencier dans le diagramme de phase les deux compositions, qui sont d'ailleurs proches l'une de l'autre (25 at. Ga p. cent pour $GaTe_3$ et 28,6 pour Ga_2Te_5).

L'étude structurale de ce cristal est en cours.

Signalons également que Ga_2Te_5 ne peut être conservé à la température ambiante. Une préparation conservée deux mois est totalement décomposée en tellure et Ga_2Te_3.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) W. Klemm et H. U. Vogel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 219, 1934, p. 49.
(2) P. C. Newman, J. C. Brice et H. C. Wright, *Philips Res. Repts*, 16, 1961, p. 41-50.
(3) J. R. Dale, *Nature*, 197, 1963, p. 242.

Laboratoire
de Chimie minérale structurale LA 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques
de Paris-Luxembourg,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de l'isomérie* E-Z *de quelques esters dérivés de l'hydroxyméthylène*-2 *bornanone*-3. Note (*) de M. **Francis Labruyère**, Mlle **Monique Tricoire** et M. **Charles Bertrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Quelques couples d'esters isomères dérivés de l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3 ont été isolés; le mécanisme de leur formation et leur évolution ont mis en évidence le rôle déterminant du facteur stérique.

L'estérification de l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3, dans des conditions variées de pH et de température, conduit à l'obtention de deux types de composés présentant l'isomérie éthylénique Z-E. L'action de chlorures d'acides sur l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3 en milieu pyridinique, permet d'obtenir l'ester le plus stable (A), de configuration Z. Dans les mêmes conditions c'est le composé E, dans ce cas le plus stable, qui est obtenu à partir de la bornanone-2 ([1]).

L'autre isomère (B) n'a pu être isolé qu'à basse température (−70°) par action du chlorure d'acide sur le dérivé sodé de l'hydroxyméthylène ([2]). Dans la série de la bornanone-3, seuls deux couples Z et E ont pu être isolés : les dichloro-2.6 benzoyloxyméthylène-2 bornanones-3 et les dinitro-2.6 benzoyloxyméthylène-2 bornanones-3. Par contre ce mode opératoire a permis d'obtenir un plus grand nombre d'esters isomères dans le cas de la bornanone-2.

Configuration et conformation. — L'étude du moment dipolaire nous a paru la meilleure méthode pour déterminer la configuration de ces composés.

La mobilité du groupement ester dans chaque configuration Z et E, nous permet d'envisager les quatre conformations pour lesquelles nous donnons le moment dipolaire théorique.

L'étude comparative des moments dipolaires calculés pour ces quatre structures et mesurés pour le couple des dichloro-2.6 benzoyloxyméthylène-2 bornanones-3, nous a permis de préciser leur configuration. Les moments expérimentaux, déterminés à 25°C, en solution dans le benzène, ont les valeurs suivantes :

$$\mu_{exp}(A) = 7{,}09\ D \quad \text{et} \quad \mu_{exp}(B) = 2{,}25\ D.$$

On peut donc en conclure que le composé (A), obtenu dans la pyridine, est de configuration Z et le composé (B) de configuration E.

Malgré la mobilité du groupement ester, l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire a permis de confirmer ces structures.

Les mesures effectuées dans $CDCl_3$, pour les deux dichlorobenzoyloxyméthylène-2 bornanones-3, montrent essentiellement une différence dans la région des protons aromatiques et du proton éthylénique.

L'isomère Z présente :

– un signal à $7{,}38.10^{-6}$ d'intensité I = 3 H;

– un signal à $8{,}14.10^{-6}$ d'intensité I = 1 H.

L'isomère E présente un massif à $7{,}35\text{-}7{,}37.10^{-6}$ d'intensité I = 4 H englobant le proton éthylénique. Ce nouveau déplacement chimique du proton éthylénique traduit la disparition du déblindage par le noyau benzénique, confirmant ainsi l'éloignement du cycle dans ce composé E.

Les différences observées entre ces deux spectres permettent de conclure que l'ester unique, obtenu dans la majorité des cas, est de configuration Z. L'examen du tableau ci-joint met nettement en évidence l'influence du cycle aromatique sur le déplacement chimique du méthyle 10. Celui-ci va en diminuant de la benzoyloxyméthylène-2 bornanone-3 au dérivé orthodichloré par suite de la rotation du cycle, affaiblissant de plus la conjugaison avec le carbonyle ester.

Dans le cas de la trichloroacétyloxyméthylène-2 bornanone-3, il est intéressant de remarquer le déplacement chimique du méthyle 10 et du proton éthylénique tout à fait comparable à celui observé pour l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3 montrant ainsi leur similitude de configuration.

TABLEAU

	Me 10	Me 8 et 9	H Ar 3, 4, 5	H Ar 2, 6	H éthyl.	F (°C)	$[\alpha]_D^{20}$
Hydroxyméthylène-2 bornanone-3	1,04	0,92	–	–	6,6	89	−189
Benzoyloxyméthylène-2 bornanone-3	1,48	0,96	7,5	8,1	8,1	84	− 65
p-chlorobenzoyloxyméthylène-2 bornanone-3	1,45	0,96	7,5	8,1	8,0	140	− 76
Dichloro-2.6 benzoyloxyméthylène-2 bornanone-3(Z)	1,26	0,95	7,4	–	8,03	156	−110
o-chlorobenzoyloxyméthylène-2 bornanone-3	1,03	0,95	7,4	8,1	8,1	133	− 80
Trichloroacétyloxyméthylène-2 bornanone-3	1,06	0,93	–	–	6,7	liq.	− 91

STABILITÉ ET MÉCANISME DE FORMATION. — L'isomère le plus stable est celui présentant la configuration Z. Celle-ci correspond en effet à une position stériquement plus favorable car les substituants du carbone éthylénique, subissent de la part du groupement méthyle 10 une gène stérique plus importante que celle entraînée par le voisinage du carbonyle terpénique.

Le composé de configuration E peut être isomérisé en composé de configuration Z, par simple chauffage en milieu acide, alors que la transformation inverse n'a pu être réalisée. L'évolution constatée peut s'expliquer par un mécanisme faisant intervenir un carbocation :

(E) (Z)

L'obtention des composés E peut s'expliquer par la coexistence probable de deux effets stérique et électrique. La plus grande répulsion des nuages électroniques des C=O terpénique et ester dans l'isomère Z, l'emporterait sur l'effet stérique lorsque la conjugaison du C=O ester avec le noyau benzénique est minimale : c'est le cas des dérivés ortho disubstitués.

A partir de la forme cétoénolique prédominante de l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3 où la configuration Z est stabilisée par liaison hydrogène, nous pouvons expliquer la formation de l'ester E par le mécanisme suivant :

En présence de pyridine un mécanisme analogue doit avoir lieu, mais sans rotation du carbocation, puisque l'isomère le plus stable, obtenu toujours dans ces conditions, a dans ce cas la configuration Z prédominante de l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3.

Par contre cette rotation, dans le cas de la bornanone-2, permet d'expliquer la formation de l'isomère le plus stable E, alors que l'hydroxyméthylène-3 bornanone-2 est de configuration Z ([3]).

Ainsi la protonation en milieu pyridinique se fait probablement plus rapidement qu'en présence d'éthylate de sodium ce qui exclut l'isolement du composé le moins stable.

Notons aussi que le nombre de dérivés stériquement les plus défavorables va en diminuant de la bornanone-2 à la bornanone-3. L'obtention relativement plus facile des couples d'esters isomères dans la cas de la bornanone-2, due à leur plus grande stabilité, peut s'expliquer par la différence d'environnement du carbone éthylénique en α du carbonyle. En effet de tous ces types de composés, la forme E, dans le cas de la bornanone-3, est stériquement la plus défavorisée par la proximité du méthyle 10.

(*) Séance du 2 février 1976.

([1]) C. Bouissière, *Thèse de Doctorat* 3[e] *Cycle*, Toulouse, 1973.
([2]) E. W. Garbisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1696.
([3]) A. W. Bishop, L. Claisen et W. Sinclair, *Ann. Chem.*, 1894, p. 281 et 314.

Laboratoire de Chimie des Terpènes,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'addition oxydante aux complexes dicyclopentadiényles du titane (III).* Note (*) de MM. **Alain Dormond, Tep Kolavudh et Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

Cette Note décrit diverses voies d'approche pour préciser la stéréochimie dynamique des réactions « d'addition oxydante » aux complexes η^5-Cp η^5-Cp'TiC_6F_5 portant un repère stéréochimique sur l'un des noyaux cyclopentadiényles.

Les halogénures de bicyclopentadiényle titane (III) existent sous forme dimère et la distribution spatiale des coordinats conserve, pour ces composés, l'arrangement quasi-tétraédrique caractéristique des dérivés du titane (IV) [(1), (2)].

Les caractéristiques structurales des arylbicyclopentadiényles titane (III) [(3), (4)] sont moins connues, mais il est certain que, dans ce cas, la contrainte stérique qui était imposée par les ponts halogène a disparu, et la distribution géométrique autour de l'atome de titane doit être modifiée.

Pour ce qui concerne l'aspect dynamique, il ne semble pas que l'on ait étudié les filiations stéréochimiques caractéristiques d'une transformation globale Ti (IV) → Ti (III) → Ti (IV) du type :

$$(\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp}')\text{Ti}(A)(B) \xrightarrow{(a)} (\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp}')\text{Ti}-A \xrightarrow{(b)} (\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp}')\text{Ti}(A)(B')$$

Cette séquence présente apparemment des analogies de principe avec une transformation évoluant par un mécanisme radicalaire en chimie carbonée, mais la « stabilité » de l'espèce Ti (III) intermédiaire peut apporter des caractères stéréochimiques spécifiques.

Pour apporter une réponse au problème posé on doit disposer, au départ, d'un substrat présentant des repères stéréochimiques convenables et utiliser une suite de transformation adaptée à l'élément de transition. Le marquage stéréochimique ne présente actuellement aucune difficulté, et nous avons montré qu'il pouvait s'appuyer sur l'existence de divers types de chiralité [(5), (6)].

Le choix de la transformation adaptée est plus délicat. Il faut prendre en considération la stabilité des trois espèces intéressées, la sélectivité de la réduction (*a*) et la nature de la transformation (*b*) qui est assimilable à une réaction d'addition oxydante. Cette note décrit quelques résultats préliminaires.

Nous avons tout d'abord étudié le bilan complet des deux séquences :

$$\text{Ti(IV)} \xrightarrow{\text{Réd. (Al)}} \text{Ti(III)} \xrightarrow[\text{CCl}_4 \text{ ou } (\text{SCH}_3)_2]{\text{ad. oxydante}} \text{Ti(IV)}.$$

La réduction de $(\eta^5-Cp)_2TiC_6F_5Cl$ par l'aluminium activé (2) est rapide. La transformation de la matière première peut être suivie par analyse en chromatographie CCM. La réaction conduit à un mélange sensiblement équimoléculaire de $Cp_2TiC_6F_5$ et

Cp_2TiCl. Ce mélange n'a pas été séparé, mais les pourcentages ont été estimés par analyse du mélange final obtenu après addition de CCl_4 au brut intermédiaire :

$$Cp_2TiC_6F_5Cl \xrightarrow{Al} [Cp_2TiC_6F_5+Cp_2TiCl] \xrightarrow{CCl_4} Cp_2TiC_6F_5Cl+Cp_2TiCl_2$$

Dans les mêmes conditions expérimentales, Cp_2TiCl_2 est transformé en Cp_2TiCl qui redonne quantitativement Cp_2TiCl_2 sous l'action de CCl_4.

Le mélange $[Cp_2TiC_6F_5+Cp_2TiCl]$ obtenu après réduction a été également opposé, dans une réaction d'addition oxydante, au diméthyldisulfure [(7), (8)]. La réaction fournit exclusivement le dérivé dithio et le dérivé mixte chloré, à l'exclusion du complexe mixte $Cp_2TiC_6F_5SCH_3$.

$$[Cp_2TiC_6F_5+Cp_2TiCl] \xrightarrow{(SCH_3)_2} Cp_2Ti(SCH_3)_2(40\%)+Cp_2Ti(SCH_3)Cl(60\%)$$

Ce résultat indique nécessairement l'existence d'une rupture de la liaison C_6F_5 par le diméthyldisulfure. Une réaction d'élimination du coordinat C_6F_5 par les dérivés métallés des thiols a déjà été observée [(7), (9)].

Bien que la réduction de Ti (IV) en Ti (III) par l'aluminium activé réalisée sur les substrats du type $Cp_2TiC_6F_5Cl$ ne soit pas sélective, nous avons recherché un premier résultat stéréochimique au niveau de l'addition oxydante de CCl_4 aux dérivés de Ti (III).

Les substrats de départ utilisés sont les deux complexes diastéréoisomères **4** et **5** ($Cp = C_5H_5$; $Cp' = C_5H_4CHMeC_6H_5$) accessibles par action de C_6F_5MgBr sur le dichlorure **1**. On obtient d'ailleurs les mêmes complexes par addition oxydante de CCl_4 sur le complexe **3** (cristaux bruns) selon la séquence indiquée (**1** → **2** → **3** → **4**+**5**).

η5–Cp, η5–Cp', Ti, Cl, Cl (**1**) —Al→ η5–Cp, η5–Cp', Ti—Cl (**2**) ⟶ η5–Cp, η5–Cp', Ti—C_6F_5 (**3**) —CCl_4→ η5–Cp, η5–Cp', Ti, C_6F_5, Cl (**4** et **5**)

Le mélange [**4**+**5**] est séparé en ses composants sur chromatoplaque.

Chacun de ces complexes est réduit séparément par l'aluminium activé, et le mélange des deux dérivés du titane III [**6** (70 %)+**7** (30 %)] est traité par la quantité stœchiométrique de CCl_4. On obtient finalement, outre le dichlorure **1**, un mélange en quantité équimoléculaire des deux diastéréoisomères :

$$\mathbf{4}\ \text{ou}\ \mathbf{5} \xrightarrow{Al} [\underset{\mathbf{6}}{CpCp'TiCl}+\underset{\mathbf{7}}{CpCp'TiC_6F_5}] \xrightarrow{CCl_4} \mathbf{1}+\mathbf{4}(50\%)+\mathbf{5}(50\%)$$

L'addition oxydante conduisant à **4** et **5** était *a priori* susceptible de présenter une certaine stéréosélectivité. Cette stéréosélectivité qui aurait pu résulter soit d'une induction asymétrique par le groupe chiral du coordinat Cp', soit d'un arrangement pseudo-tétraédrique des espèces du type Cp_2TiA, n'apparaît pas.

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) A. F. Reid et P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 9.
(2) R. S. P. Coutts, P. C. Wailes et R. L. Martin, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 375.
(3) T. Chivers et E. D. Ibrahim, *J. Organometal. Chem.*, 77, 1974, p. 241.
(4) J. H. Teuben et H. J. De Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, 46, 1972, p. 313.
(5) J. C. Leblanc, C. Moïse et Tep Bounthakna, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 973.
(6) A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne. *J. Organometal. Chem.*, 101, 1975, p. 84.
(7) R. S. P. Coutts, J. R. Surtees, J. M. Swan et P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 1377.
(8) R. S. P. Coutts et P. C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 73, 1974, C 5.
(9) R. S. P. Coutts et P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 21, 1968, p. 373.

Laboratoire de Polarographie organique
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, boulevard Gabriel,
21000 Dijon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accès à un nouveau système hétérocyclique polydiénique : synthèse de la tétraphényl-*1.4.6.8 *furo* (3.4-*g*) *phtalazine*. Note (*) de Mme **Lucette Lepage** et M. **Yves Lepage**, présentée par M. Léon Velluz.

Un nouveau système polydiénique hétérocyclique peu stable, celui de la furo (3.4-*g*) phtalazine, a été obtenu; par contre celui de la furo (3.4-*i*) benzo (*g*) phtalazine, sans doute trop peu stable, n'a pu être isolé. A cette occasion, une dicétone naphto (2.3-*c*) furannique a été synthétisée.

La grande stabilité de la thiéno (3.4-*g*) phtalazine **4** *a* (1) et celle de la thiéno (3.4-*i*) benzo (*g*) phtalazine **12** *a* (2) nous ont incités à envisager la synthèse de composés furanniques du même type tels que **4** *b* et **11** *b*. La furo (3.4-*i*) benzo (*g*) phtalazine **11** *b* n'a pu être obtenue, sans doute à cause de son instabilité; par contre, la furophtalazine **4** *b* a pu être isolée facilement.

Une méthode récemment employée [(3), (4)], à savoir la condensation en milieu alcalin du dibenzoyl-éthane **2** avec un orthodialdéhyde, en l'occurrence le dialdéhyde furannique **1** (5), nous a permis d'obtenir l'isobenzofuranne dibenzoylé **3**, $C_{34}H_{22}O_3$ (9), cristaux jaunes (solutions fluorescentes en vert). F_{inst} 266° (xylène); infrarouge (10) (KBr): $\nu_{(C=O)}$ à 1 655 et 1 670 cm^{-1}; ultraviolet-visible [(CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) inf. 265 nm (4,53); 280 nm (4,57); 330 nm (4,12); 385 nm (4,05); 440 nm (4,02)]. La dicétone **3** réagit avec l'hydrazine (en propanol) en donnant la furophtalazine attendue **4** *b* $C_{34}H_{22}N_2O$; cristaux violets (solutions fluorescentes en rouge); F_{inst} 304° (xylène); ultraviolet-visible [(CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 240 nm (4,52); 293 nm (4,55); 357 nm (4,21); 552 nm (3,95)]. Cette furophtalazine **4** *b* est stable et peut être conservée à l'état cristallisé à l'obscurité, tandis que les solutions se décolorent presque instantanément au jour et lentement à l'abri de la lumière. En solution chloroformique, à température ambiante, en présence de N-phénylmaléimide, elle conduit instantanément au composé d'addition **5**, $C_{44}H_{29}N_3O_3$: cristaux incolores, F_{inst} 304° (dec.) (xylène); infrarouge $\nu_{(C=O)}$ à 1 715 et 1 780 cm^{-1}; ultraviolet [(CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 298 nm (4,09)]. D'autre part, l'oxydation, par l'acide nitrique, en l'acide acétique, de la furophtalazine **4** *b* conduit bien à la dibenzoyl-6.7 diphényl-1.4 phtalazine (1).

Pour accéder à la furo benzo (*g*) phtalazine **11** *b*, notre matière première utilisée est la tétracétone **6** (6). Celle-ci traitée par l'acide chlorhydrique (en l'acide acétique) se transforme en composé furannique **7** $C_{38}H_{26}O_3$; cristaux incolores, F_{inst} 291° (dioxanne); infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660 et 1 680 cm^{-1}; ultraviolet (CH_2Cl_2) λ_{max} 333 nm, log ε 4,42.

Le furanne **7**, par action du chloranile, conduit avec un excellent rendement au naphto (2.3-*c*) furanne *o*-dibenzoylé **9** *b* $C_{38}H_{24}O_3$, cristaux violets, aux solutions peu stables et fluorescentes en rouge; F_{inst} 287°; infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 650 et 1 670 cm^{-1}; ultraviolet-visible [(CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 240 nm (4,62); inf. 285 nm (4,47); 297 nm (4,56); 310 nm (4,47); inf. 370 nm (4,06); inf. 430 nm (3,77); 572 nm (3,76)].

Cette dicétone **9** *b* présente une stabilité comparable à celle du seul naphto (2.3-*c*) furanne déjà connu (7). Oxydée par l'acide nitrique (en acide acétique), elle conduit au tétrabenzoyl naphtalène **8** [$C_{38}H_{24}O_4$, cristaux incolores, F_{inst} 309° (sub.), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660, 1 665 et 1 675 cm^{-1}; ultraviolet (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 269 nm (4,91); 344 nm (3,68)], qui a été obtenu aussi par action du brome sur le furanne **7**. D'autre part, le composé **9** *b*

réagit (en chloroforme) avec les philodiènes; ainsi, avec la naphtoquinone, il donne les deux isomères **14** et **15**, incolores, $C_{48}H_{30}O_5$. L'un, **15**, a les caractères suivants : F_{inst} 293° (dec.), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660 et 1 680 cm^{-1}; ultraviolet (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 245 nm (4,76), 332 nm (4,56); l'autre, **14** : F_{inst} 273° (dec.), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 660 et 1 675 cm^{-1}, ultraviolet (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 263 nm (4,86), 347 nm (3,63). Ce composé d'addition **14** est déshydraté par l'acide bromhydrique, en milieu acétique, en

a : Z = S ; b : Z = O

la quinone **13**, $C_{48}H_{28}O_4$, cristaux jaunes, F_{inst} 372° (diméthylformamide); infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 655, 1 670 et 1 685 cm^{-1}; ultraviolet-visible [(CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 255 nm (4,71), 315 nm (4,85), 424 nm (4,08), 443 nm (4,08)]. Cette dernière, **13**, a d'autre part pu être obtenue par condensation de la tétracétone **8** avec le dihydroxy-1.4 naphtalène (en présence d'acide paratoluène sulfonique dans le chloroforme bouillant) suivant une méthode récente ([8]). La quinone **13** réagit elle-même avec le *p*-diphénol précédent pour conduire à l'octacène diquinone **17** $C_{58}H_{32}O_4$, cristaux rouges très peu solubles, F supérieur à 500° (nitrobenzène), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 675 cm^{-1}, visible (nitrobenzène) λ_{max} à 498 et 518 nm, λ_{inf} à 550 nm.

La quinone dibenzoylée **13** donne, avec l'hydrazine, la diazapentacène quinone **16**, cristaux rouges, $C_{48}H_{28}N_2O_2$, $F_{inst} \simeq 468°$ (diméthylformamide), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 680 cm^{-1}, ultraviolet-visible [(CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 253 nm (4,58); 293 nm (4,89); 340 nm (4,59); 450 nm (4,09); 472 nm (4,07); 504 nm (3,74)].

La dicétone **9** *b* ne permet pas d'accéder, par action de l'hydrazine, au produit **11** *b*, mais vraisemblablement à son dimère **10** *b*, qui se dissocierait par chauffage en un composé dont la couleur verte en solution chloroformique est fugace et qui pourrait correspondre à la formation transitoire du composé **11** *b* trop instable pour être isolé. Cette instabilité nous a amenés à examiner le cas de son analogue thiophénique **11** *a*.

L'action du soufre sur le composé furannique **7** permet d'obtenir la naphto (2.3-*c*) thiophène **9** *a*, $C_{38}H_{24}O_2S$, cristaux violets (solutions fluorescentes en rouge) F_{inst} 248° (xylène), infrarouge (KBr) $\nu_{(C=O)}$ à 1 655 et 1 675 cm^{-1}, ultraviolet-visible (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 260 nm (4,67); 325 nm (4,72); 421 nm (3,87); 532 nm (3,91). L'hydrazine réagit sur ce composé dibenzoylé **9** *a* en donnant un produit incolore, sans doute un dimère **10** *a* ([11]) très peu soluble, se dissociant par ébullition dans les solvants usuels et conduisant instantanément à 400° au diène attendu **11** *a* $C_{38}H_{24}N_2S$, cristaux verts, F_{inst} 265°, ultraviolet-visible (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ε) 274 nm (4,66); 322 nm (4,94); 398 nm (3,79); 656 nm (3,73).

(*) Séance du 2 février 1976.

([1]) L. Lepage et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 541.
([2]) L. Lepage et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 897.
([3]) R. Kreher et G. Vogt, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 9 (12), 1970, p. 955.
([4]) B. Serpaud et Y. Lepage (non publié).
([5]) A. Verine et Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1154.
([6]) L. Lepage et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 847.
([7]) M. P. Cava et J. P. Van Meter, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 538.
([8]) M. Peyrot et Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2856.

([9]) Les analyses ont été réalisées par M. Leger (Laboratoires R. Bellon) et par le service de Microanalyse du C.N.R.S.

([10]) Les spectres infrarouge et ultraviolet-visible sont enregistrés sur appareils « Perkin Elmer » 337 et 137 ultraviolet.

([11]) Le spectre de masse de ce composé, effectué par M. J. P. Morizur, dans le service de M. le Professeur J. J. Basselier, indique une masse moléculaire de 540, sans doute par suite de la dissociation totale du dimère à la température de l'expérience (200-280°).

Laboratoire de Chimie organique A,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE — *Étude physicochimique des interactions moléculaires dans un cristal liquide nématique* (1). Note de MM. **Éric Perez** et **Jacques-Émile Proust,** présentée par M. Georges Champetier.

Le cristal liquide nématique à anisotropie diélectrique positive 4'-*n*-pentyl-4-cyanobiphényle (5 CB) présente une structure homéotrope aussi bien sur le verre propre que sur une plaque de verre recouverte par une couche monomoléculaire de bromure d'hexadécyltrimethylammonium (HTAB). On a mesuré l'énergie libre d'adhésion de ce nématique avec le verre en fonction de la concentration superficielle de HTAB.

On discute les rôles complémentaires des contributions polaires ou de dispersion aux interactions moléculaires dans les systèmes verre + HTAB-CL où CL est soit MBBA soit 5 CB.

INTRODUCTION. — Les propriétés d'ancrage des cristaux liquides par des molécules à longues chaînes sont déjà connues (2). En particulier, une monocouche de HTAB adsorbée sur le verre permet d'obtenir pour certains cristaux liquides une structure planaire ou homéotrope selon la structure de la couche d'adsorption (3). Nous avons montré dans un précédent article (4) que pour des cristaux liquides à anisotropie diélectrique négative, le champ électrostatique superficiel du verre est responsable de l'orientation des molécules du cristal liquide parallèle à la surface du verre.

On relie l'énergie d'adhésion W_a à la tension superficielle γ_L et à l'angle de raccordement θ d'une goutte de liquide sur le solide en utilisant la relation de Young-Dupré (5) :

(1) $$W_a = \gamma_L (1+\cos\theta).$$

En admettant qu'elles sont indépendantes on peut séparer les contributions polaires W_a^p et de dispersion W_a^d à l'énergie d'adhésion, ainsi que les contributions γ_L^p et γ_L^d à la tension superficielle du liquide :

(2) $$W_a = W_a^p + W_a^d; \qquad \gamma_L = \gamma_L^p + \gamma_L^d,$$

γ_L^d et γ_L^p représentent respectivement les contributions des forces de dispersion et des interactions polaires à la tension superficielle du liquide.

Selon Fowkes (6) le terme W_a^d peut s'écrire

(3) $$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d}.$$

Si seulement un taux $\lambda = (\delta_+ - \delta_-)/\delta_{CL}$ de molécules présente un moment dipolaire net, le terme W_a^p s'écrit :

(4) $$W_a^p = F\mu\delta_{CL}\lambda;$$

F, champ électrostatique superficiel du verre; μ, moment dipolaire de la molécule de crital liquide; δ_{CL}, δ_+, δ_-, sont les densités de molécules de cristal liquide en contact avec le verre, respectivement totales, orientées dans le sens de F, orientées dans le sens contraire.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1. *Orientation du* 5 CB. — La méthode expérimentale de l'étude de l'adsorption de HTAB sur le verre, et de la détermination de la structure du cristal liquide est décrite dans la référence [3].

Ces expériences ont montré que les molécules de 5 CB s'orientent perpendiculairement à la surface du verre propre. En présence d'une monocouche de HTAB adsorbée sur les lames, quelle que soit sa densité superficielle, on obtient également une structure homéotrope.

2. *Tension superficielle de* 5 CB. — La tension superficielle du cristal liquide a été déterminée à la température ambiante (22°C) par la méthode de Wilhemy; elle a été trouvée égale à 40 ± 1 dyne/cm.

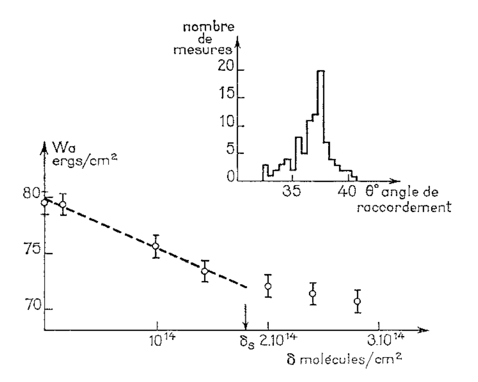


Fig. 1. — Variation de l'énergie libre d'adhésion W_a. Cristal liquide/verre recouvert de HTAB avec la densité superficielle δ du HTAB à la température ambiante (22°C). δ_S est la densité superficielle de CTAB à la saturation.

En coin, répartition statistique des angles de raccordement pour une densité de HTAB fixée.

3. *Energie libre d'adhésion.* — L'angle de raccordement liquide-solide est mesuré au moyen d'un goniomètre [7] avec une précision de 1°; cependant, on a une dispersion des résultats (due à des inhomogénéités du film de HTAB, rayures du verres, contraintes élastiques) et c'est pourquoi nous avons dû faire des moyennes statistiques, l'écart-type étant voisin de 2°. En calculant l'énergie d'adhésion à l'aide de l'équation (1) et des valeurs de θ, on obtient les résultats représentés sur la figure 1. Jusqu'à la saturation ($\delta_S = 1{,}8.10^{-14}$ molécules/cm²), l'énergie d'adhésion W_a en fonction de la densité est linéaire; ceci montre que la contribution polaire est proportionnelle à l'aire de verre non recouverte par les molécules de HTAB.

4. *Densité de molécules à l'interface solide-liquide.* — Une étude des couches monomoléculaires de 5 CB étalées à la surface de l'eau, effectuée par ailleurs, nous a montré que l'aire moléculaire minimale dans ces couches était égale à 25 Å². Cette aire correspond à une orientation homéotrope des molécules de 5 CB. On admet que pour cette même orientation à l'interface verre-cristal liquide, l'aire moléculaire est la même.

INTERPRÉTATION. — 1. *Contribution des forces de dispersion à l'énergie d'adhésion.* — Au point $\delta_S = 1{,}8.10^{14}$ molécules/cm² où le champ électrostatique du verre est complètement annulé par les molécules de HTAB, l'énergie électrostatique d'interaction entre

les dipôles des molécules du cristal liquide et le verre est nulle ([4]). La valeur de W_a en ce point est : $W_a = W_a^d = 72$ erg/cm². L'énergie superficielle du verre saturé par HTAB est ([4]) $\gamma_S^d = 32$ dynes/cm. La relation (3) nous permet de déduire la contribution des forces de dispersion à la tension superficielle du 5 CB : $\gamma_{5\,\mathrm{CB}}^d = 40{,}5$ dynes/cm qui est sensiblement égale à la tension superficielle totale du cristal liquide. Compte tenu de l'équation (2), on conclut que $\gamma_{5\,\mathrm{CB}}^p = 0$.

2. *Contribution des interactions polaires à l'énergie d'adhésion.* — La mesure de l'énergie libre d'adhésion de 5 CB sur le verre propre donne : $W_a = 80$ ergs/cm². Comme la contribution γ_S^d des forces de dispersion à l'énergie superficielle du verre propre est : $\gamma_S^d = 22$ dynes/cm, on déduit des équations (2), (3), (4) la valeur de W_a^p : $W_a^p = 21$ ergs/cm². Pour MBBA qui s'oriente parallèlement au verre on avait déterminé la valeur de W_a^p ([4]) : $W_a^p = 27{,}6$ ergs/cm², le moment dipolaire électrique efficace étant : $\mu_{\mathrm{eff}} = 1{,}9$ Debye. Pour connaître le facteur λ, on peut utiliser la formule (4). Mais il faut pour cela connaître F et μ.

(*a*) Moment dipolaire μ de 5 CB : on admet que le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme des moments dipolaires partiels (voir *fig.* 2).

$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$

$\mu_1 = 4{,}05$ Debye ([7])

$\mu_2 = 0{,}4$ Debye ([8,9])

Fig. 2. — Moments dipolaires partiels de 5 CB.

Le moment dipolaire total de la molécule est donc : $\mu = 4{,}45$ Debye.

(*b*) Dans l'étude précédente ([4]), on a déterminé la valeur F du champ électrostatique superficiel du verre : $F = 1{,}45.10^5$ c.g.s. u.e.s./cm². On déduit la valeur de λ à partir de la relation (4) : $\lambda = 0{,}08$.

Discussion et conclusion. — On a montré que la contribution polaire à la tension superficielle de 5 CB est nulle; ceci implique que l'énergie d'interaction dipolaire élec-

TABLEAU

Structures favorisées par les différents types d'interaction et structures observées selon la structure de la monocouche de HTAB.

Structure et densité de la monocouche de HTAB	$\delta < 0{,}9.10^{14}$ M/cm² ⇌		$\delta = 1{,}8.10^{14}$ M/cm² ⊥	
Type de cristal liquide et anisotropie diélectrique ε_a	Structure favorisée par type d'interaction	Structure observée	Structure favorisée par type d'interaction	Structure observée
$\varepsilon_a < 0$ MBBA	Dispersion : ⇌ Polaire : ⇌	⇌	Dispersion : ⊥ Polaire : aucune	⊥
$\varepsilon_a > 0$ 5 CB	Dispersion : ⇌ Polaire : ⊥	⊥	Dispersion : ⊥ Polaire : aucune	⊥

trique d'une molécule de 5 CB avec ses voisines est la même, que cette molécule soit à la surface libre du liquide ou dans le volume.

A l'interface nématique-verre propre en revanche, le champ électrostatique superficiel du verre oriente partiellement les molécules de 5 CB dans le sens du champ. L'interaction polaire entre le liquide et le solide, qui en résulte, semble responsable de la structure homéotrope du cristal liquide au contact du verre tant que celui-ci n'est pas complètement recouvert de HTAB. Lorsque le HTAB adsorbé annule le champ, on attribue la structure homéotrope du nématique aux interactions de dispersion entre 5 CB et HTAB dont les chaînes sont perpendiculaires au verre ainsi qu'il a été montré auparavant ([4]).

Dans le tableau, nous comparons l'effet d'orientation pour le HTAB d'un cristal liquide à anisotropie diélectrique négative MBBA ([3]) avec le cas du 5 CB. On trouve que si les chaînes paraffiniques de HTAB sont parallèles au verre, les interactions polaires et de dispersion contribuent toutes deux à produire une structure planaire pour le MBBA; pour le 5 CB, les deux types d'interaction s'opposent. Comme nous trouvons une structure homéotrope due aux interactions électrostatiques avec le verre, on déduit que l'interaction polaire de 5 CB avec le solide est prédominante.

(*) Séance du 9 février 1976.

([1]) Ce travail a pu être réalisé grâce au contrat d'A.T.P. n° 1C07 du C.N.R.S.

([2]) P. G. DE GENNES, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974.

([3]) J. E. PROUST, L. TER-MINASSIAN-SARAGA et E. GUYON, *Sd. St. Comm.*, 11, 1972, p. 1227.

([4]) J. E. PROUST et L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Phys. Colloque CI*, supplément au n° 3, 36, CI-77, 1975.

([5]) R. DEFAY, I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS et D. H. EVERETT, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, London, 1966, p. 19.

([6]) F. M. FOWKES, *Adv. Chem. Series*, 43, 99, 1964.

([7]) A. BASZKIN, *Thèse d'État*, Paris, 1973.

([8]) MINKIN, OSIPOV et ZHDANOV, *Dipole Moments in Inorganic Chemistry*, Plenum Press, New York-London, 1970, p. 91.

([9]) N. E. HILL, N. E. VAUCHAN, A. H. PRICE, et M. DAVIES, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Von Nostrand Reinhold Cy, London 1969.

([10]) J. W. SMITH, *Electric Dipôle Moments* Butterworths Scientific Publ., 1955. On admet que le moment dipolaire du système $C_6H_5C_4H_9$ est égale à celui du système $C_6H_5C_5H_{11}$ puisqu'une chaîne paraffinique n'est pas spécifiquement polaire.

Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces,
45, *rue des Saints-Pères,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Susceptibilité magnétique des ternaires* KC_8H_x ($0 < x < 2/3$). Note (*) de MM. **Guy Furdin, Philippe Lagrange, Albert Hérold** et **Claude Zeller**, présentée par M. Georges Champetier.

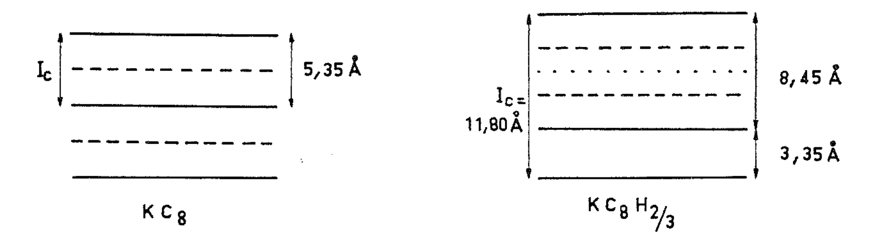
Positive, indépendante de la température, la susceptibilité magnétique moyenne des ternaires KC_8H_x varie peu avec le taux d'hydrogène chimisorbé.

Une interprétation de ce résultat, basée sur un modèle électronique bidimensionnel, a pu être suggérée et permet notamment de comparer les valeurs de la susceptibilité des phases KC_8 et $KC_8H_{2/3}$

L'hydrogène se fixe reversiblement sur le composé d'insertion KC_8 pour donner des ternaires KC_8H_x ($0 \leqq x \leqq 2/3$). L'analyse radiocristallographique, et le tracé de courbes isothermes de sorption-désorption indiquent que ces ternaires peuvent contenir deux phases :

— pour $0 \leqq x < 0,1$ environ, KC_8H_x est homogène et possède la structure du composé KC_8 de départ, qui est du premier stade;

— pour $0,6 < x \leqq 0,66$ environ, le ternaire a la structure du composé limite $KC_8H_{2/3}$ qui est du deuxième stade. Pour $0,1 < x < 0,6$, c'est-à-dire dans la majeure partie du domaine de composition les deux phases coexistent. Leur structure est schématisée ci-dessous d'après P. Lagrange ([1]).



Nous avons étudié la susceptibilité magnétique moyenne $\bar{\chi}$ de KC_8H_x en fonction du taux d'hydrogénation x, à l'aide d'une balance de Faraday sensible décrite dans une précédente Note ([2]).

Aux erreurs d'expérience près, la susceptibilité paramagnétique est indépendante de la température entre 77 et 300 K. La courbe de la figure montre qu'elle varie linéairement avec x, comme le laissait prévoir la coexistence des deux phases KC_8 et $KC_8H_{2/3}$. La discussion sur les propriétés magnétiques des ternaires KC_8H_x est ainsi ramenée à la comparaison des susceptibilités des phases KC_8 et $KC_8H_{2/3}$.

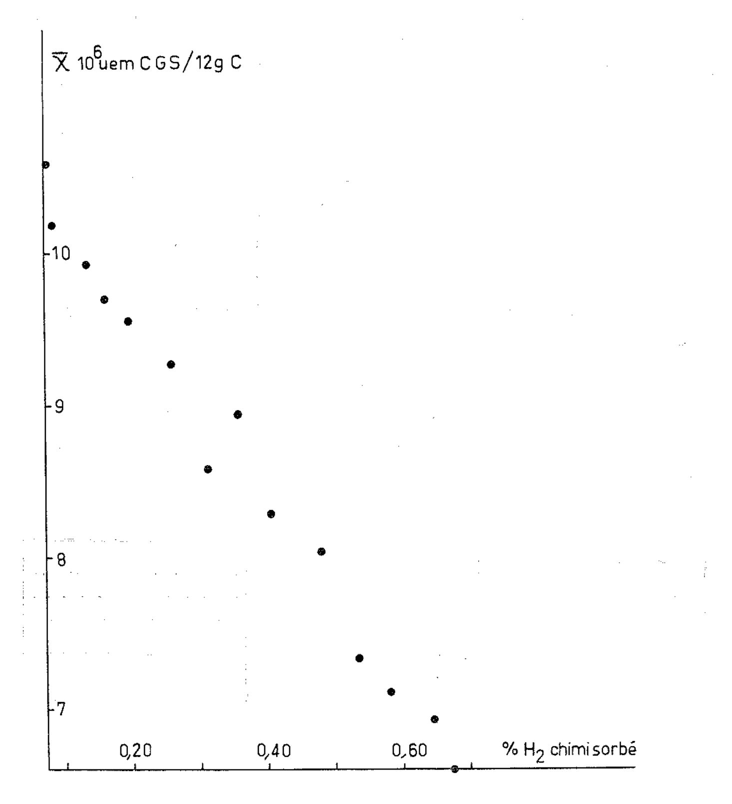
Dans le binaire KC_8, la susceptibilité mesurée, corrigée du diamagnétisme orbital de Langevin et du diamagnétisme de London dû aux électrons π fournit la susceptibilité des électrons libres : χ_p. Dans KC_8H_x la présence d'hydrogène supposé chimisorbé sous forme H^- entraîne une correction supplémentaire.

Un modèle électronique bidimensionnel développé précédemment ([3]) conduit à la formule suivante pour la susceptibilité paramagnétique de Pauli des électrons libres

(1) $$\chi_p = \frac{m\,\mu_B^2\,z\,Z}{\hbar^2\,\pi\,I_c}\cdot\frac{1}{\sqrt{\alpha_x\,\alpha_y}},$$

où z est le nombre de couches planes d'électrons libres occupés par maille de l'espace direct;

Z est le nombre de plans occupés dans l'espace des impulsions;



I_c, épaisseur de la boîte aux électrons est égale à la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ normal au plan des feuillets;

α_x et α_y sont les composantes du tenseur des masses apparentes réduites dans le plan de la boîte.

Pour KC_8, I_c est égale à la distance interplanaire soit 5,35 Å.

Pour $KC_8H_{2/3}$ elle vaut 11,80 Å soit sensiblement le double.

Ceci devrait entraîner une diminution de la contribution paramagnétique dans le rapport 1/2; or le tableau suivant montre qu'il n'en est pas ainsi.

	KC_8	$KC_8H_{2/3}$
$\chi_p . 10^6$ u. e. m. C. G. S. pour une mole de K........	179	154
I_c (Å)......................	5,35	11,80

Pour obtenir la variation mesurée, tout autre facteur restant constant par ailleurs, on peut soit diminuer le produit $\sqrt{\alpha_x \alpha_y}$, soit faire passer le produit $z Z$ de la valeur 1 à la valeur 2 ($\sqrt{\alpha_x \alpha_y}$ variant de façon concommitente).

La première hypothèse semble exclue car l'augmentation de I_c ne peut occasionner qu'une diminution de la masse apparente, c'est-à-dire une augmentation de $\sqrt{\alpha_x \alpha_y}$. En effet il est légitime de penser que pour deux couches de métal, la masse apparente possède une valeur intermédiaire entre celle d'une couche simple et celle du métal massif.

Reste la seconde hypothèse : le produit $z Z$ passant de la valeur 1 à la valeur 2, le rapport $z Z/e$ reste pratiquement inchangé et la variation de susceptibilité porte sur la masse apparente.

Pour $KC_8H_{2/3}$ la valeur $z Z = 2$ peut être expliquée de deux manières : la structure de ce composé montre qu'il y a deux plans de potassium par maille. Ou ces deux plans ne constituent qu'une seule boîte aux électrons, ou ils en constituent deux, l'hydrogène jouant alors le rôle d'écran entre les deux couches métalliques.

Premier cas. — Si les deux plans de potassium ne constituent qu'une boîte aux électrons, on a : $z = 1$ ce qui exige l'occupation de deux plans dans l'espace des impulsions. Cela est possible sous certaines conditions. Cette hypothèse a déjà été envisagée pour rendre compte des anomalies de susceptibilité des ternaires $M_x M_{1-x} C_8$, pour lesquelles on a affaire à une solution solide dans tout le domaine de composition.

Second cas. — On peut aussi admettre que les deux plans de potassium appartiennent à deux boîtes à électrons distinctes du fait qu'ils sont séparés par une couche d'ions hydrogène. La formule (1) est utilisable sans précaution préalable.

De toutes façons, quel que soit le modèle envisagé la formule (1) garde une signification phénoménologique et permet de décrire le magnétisme électronique bidimensionnel. Il est ainsi possible de comparer le comportement des électrons libres en ce qui concerne les deux composés KC_8 et $KC_8H_{2/3}$ par le biais de leur masse apparente.

Soit l'expression :

$$\frac{2\chi_p(KC_8)\,I_c(KC_8)}{\chi_p(KC_8\,H_{2/3})\,I_c(KC_8\,H_{2/3})} = \frac{\alpha_x\alpha_y(KC_8\,H_{2/3})}{\alpha_x\alpha_y(KC_8)}.$$

Le rapport des masses apparentes des électrons libres des deux composés vaut 1,05 c'est-à-dire pratiquement l'unité. Ce résultat semble indiquer que les électrons libres de KC_8 et $KC_8H_{2/3}$ sont soumis au même potentiel cristallin. En effet dans la théorie de l'électron quasi libre la masse apparente est attachée au développement en série de Fourier du potentiel cristallin. Si l'on admet la seconde explication $KC_8H_{2/3}$possède deux plans métalliques distincts par maille.

En d'autres termes, la boîte aux électrons mise en jeu dans ces composés se trouverai- toujours être une double couche graphite-potassium. D'autre part, dans le modèle électronique quasi bidimensionnel proposé, la susceptibilité électronique est relativement indépendante du nombre total d'électrons présents dans la bande de conduction de la boîte considérée. Par conséquent l'hydrogène chimisorbé capte vraisemblablement des électrons dans les couches métalliques adjacentes sans modifier sensiblement leur susceptibilité

électronique. Les couches d'hydrogène jouent donc le rôle d'écran entre chaque boîte à électrons.

Nous espérons pouvoir préciser ultérieurement la structure électronique de ces composés par des mesures cyclotroniques.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) Ph. LAGRANGE, *Thèse de docteur-ingénieur*, Nancy, 1975, C.N.R.S. A.O. 11 379.
(2) G. FURDIN et C. ZELLER, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 717.
(3) G. FURDIN, *Thèse d'État*, Nancy, 1974, CNRS AO 10753.

G. F., P. L. et A. H. :
Laboratoire de Chimie du Solide,
L.A. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

C. Z. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
E.R.A. n° 162.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la diffusion de l'oxygène dans* Nb_2O_5 *proche de la stœchiométrie.* Note (*) de MM. **Yvan Massiani**, **Jean-Pierre Crousier** et **Roland Streiff**, présentée par M. Paul Bastien.

Les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium Nb_2O_5 ont été déterminés par réaction d'échange isotopique solide-gaz, dans le domaine de températures de 900 à 1 200°C et sous des pressions partielles d'oxygène de 1 à 10^{-2} atm. Ils ont été trouvés proportionnels à $(pO_2)^{-1/4}$, à température constante, ce qui indique que l'oxyde Nb_2O_5 relève dans ce domaine de composition, c'est-à-dire proche de la stœchiométrie, d'un modèle de défaut par lacunes d'oxygène chargées une fois.

Une analyse bibliographique des études relatives aux phénomènes de transport et aux défauts dans l'oxyde de niobium de haute température (α ou N-Nb_2O_5) a mis en évidence certaines contradictions dans leurs conclusions. Cette analyse nous a montré ([1]) qu'un modèle simple de lacunes ponctuelles d'oxygène était loin de rendre compte de la réalité

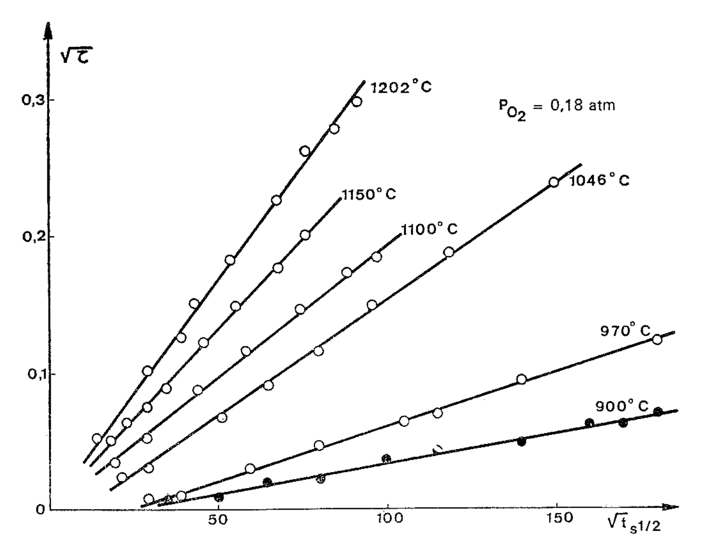


Fig. 1. — Courbes d'échange isotopique à pO_2 = 0,18 atm.

de la structure de défaut de cet oxyde sur l'ensemble de son domaine de non-stœchiométrie. Nous pensons que les divergences relevées dans la littérature sont dues au fait que ces études ignoraient jusqu'ici l'existence d'une série de sous-oxydes de type Magneli se partageant celui-ci ([3]).

Nous pouvons distinguer deux domaines de composition pour l'oxyde Nb_2O_5 :

— les compositions proches de la stœchiométrie : pO_2 voisine de la pression atmosphérique, région monophasée;

— les compositions éloignées de la stœchiométrie : pO_2 comprise entre 10^{-10} et 10^{-20} atm, région polyphasée.

C'est dans le domaine polyphasé que nous trouvons les plus grandes contradictions entre les résultats expérimentaux. Dans le premier domaine nous n'avons qu'un petit nombre d'études mais aux conclusions plus convergentes. Ainsi, la seule publication relative

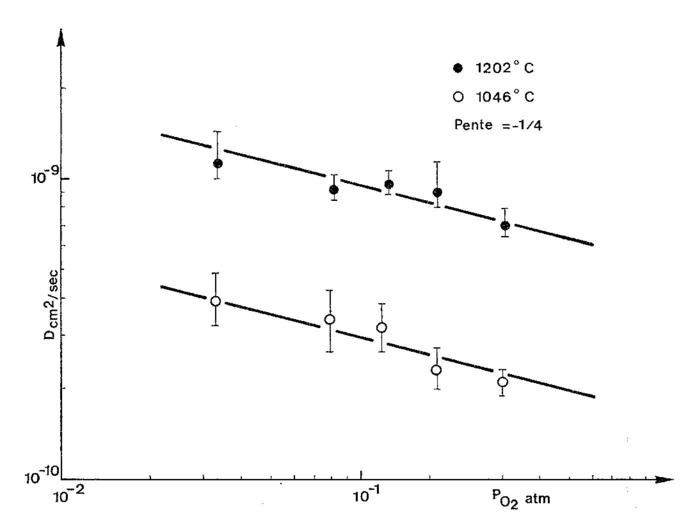


Fig. 2. — Variation du coefficient de diffusion avec la pression à 1 046 et 1 202°C.

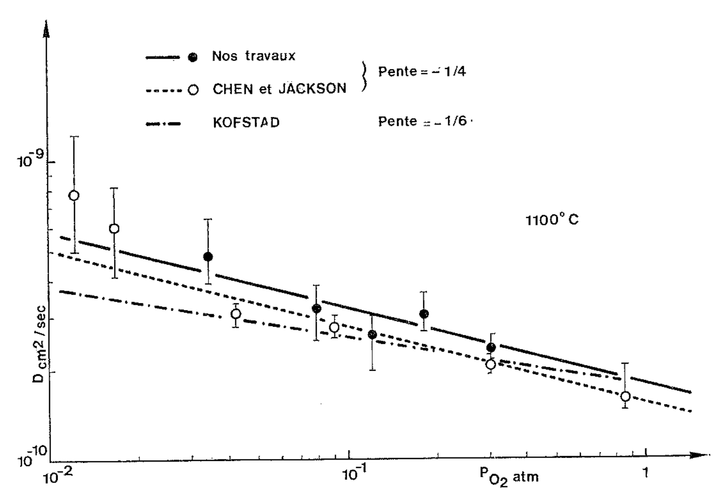


Fig. 3. — Variation du coefficient de diffusion avec la pression à 1 100°C.

à l'autodiffusion de l'oxygène dans Nb_2O_5 due à Chen et Jackson (4) a montré qu'à 1 100°C et dans un domaine de pressions de 1 à 10^{-2} atm le coefficient de diffusion suit une loi de dépendance en $pO_2^{-1/4}$, ce qui est également la loi suivie par la conductivité électrique [(1) et (2)]. Néanmoins, Kofstad a estimé que les points donnés dans cette étude étaient trop dispersés pour permettre de trancher entre les deux types de dépendance, c'est-à-dire en $pO_2^{-1/4}$ ou en $pO_2^{-1/6}$ et a proposé une autre droite que celle tracée par

Chen et Jackson (*fig.* 3). Pour lever cette ambiguïté, nous avons commencé par l'étude de la diffusion de l'oxyègne dans Nb_2O_5 quasi stœchiométrique, par la méthode d'échange isotopique solide-gaz, suivi par analyse au spectromètre de masse.

Les coefficients de diffusion sont obtenus par la résolution de la deuxième équation de Fick, telle qu'elle avait été effectuée par Carman et Haul [5].

Nous avons représenté dans la figure 1 un ensemble de courbes de $(\tau)^{1/2} = f(t)^{1/2}$ (avec $\tau = Dt/a^2$) pour des températures allant de 900 à 1 200°C et sous une pression partielle de 0,180 atm d'oxygène. La plupart des droites passent par l'origine, ce qui indique que c'est bien la diffusion en volume qui contrôle la vitesse de l'échange isotopique.

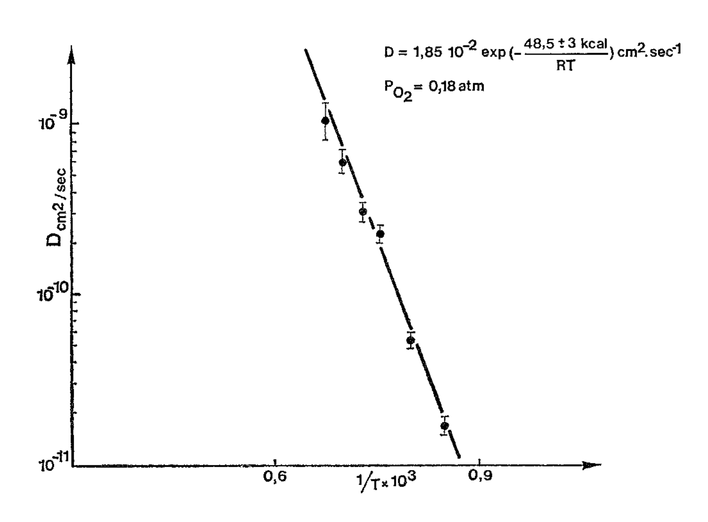


Fig. 4. — Variation du coefficient de diffusion avec la température.

Les variations de D en fonction de la pression d'oxygène pour des températures supérieures à 1 000°C sont données par les figures 2 et 3. Les courbes représentatives de log D en fonction de log pO_2 sont des droites de pente $-1/4$. Sur la figure 3 on peut voir que nos résultats sont en bon accord et précisent ceux de Chen et Jackson en les étendant sur une gamme de température allant de 1 000 à 1 200°C. Ils montrent avec une forte présomption et sans l'ambiguïté qu'avait pu relever Kofstad dans les résultats de ces auteurs, que le coefficient de diffusion varie proportionnellement à $pO_2^{-1/4}$ et qu'une loi en $pO_2^{-1/6}$ ne peut pas être retenue dans la marge d'erreur de nos résultats.

Ceux-ci nous permettent ainsi de montrer que la non-stœchiométrie de Nb_2O_5 peut, dans le domaine de composition étroit retenu pour cette étude être décrite par un modèle de lacunes d'oxygène chargées une fois, suivant l'équilibre de formation

$$O_L = V_O^{\bullet} + e^- + 1/2\, O_2(g); \qquad \Delta H_f,$$

où, O_L, $V_O^{\bullet}$, e^- représentent respectivement un atome d'oxygène en position normale sur le réseau, une lacune d'oxygène ionisée une fois et un électron libre, ΔH_f étant l'enthalpie de formation des lacunes.

L'équation précédente permet d'établir :

$$D = D_O \, pO_2^{-1/4} \exp\left(\frac{-1/2\,\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right),$$

avec ΔH_m enthalpie molaire de migration des lacunes.

Dans la figure 4 nous avons représenté la variation du coefficient d'autodiffusion avec la température dans le domaine de 900 à 1 200°C, et sous une pression partielle d'oxygène de 0,18 atm. L'équation correspondant à la droite représentative montre que l'accord est bon avec les résultats publiés par Chen et Jackson qui ont trouvé dans le même domaine de températures et sous une pression partielle d'oxygène de 0,23 atm une enthalpie d'activation égale à 49,4 kcal/mole.

En conclusion, nous pouvons dire que les résultats que nous venons de rapporter ont précisé et étendu ceux de Chen et Jackson. Nous avons ainsi pu montrer que ce coefficient de diffusion suivait dans le domaine de températures et de pressions étudiées une loi de variation en $pO_2^{-1/4}$. Ceci nous a permis de préciser que la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium Nb_2O_5 suit dans ce cas un modèle de migration de lacunes ponctuelles chargées une fois positivement.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) R. Streiff, D. J. Poulton et W. W. Smeltzer, *Oxidation of Metals*, 3, 1971, p. 33.

(2) P. Kofstad, dans *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, J. Wiley and Sons, New York, 1972, p. 182-193.

(3) H. Schafer, D. Berguer et R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365, 1969, p. 31.

(4) W. K. Chen et R. A. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1144.

(5) P. C. Carman et R. A. W. Haul, *Proc. Roy. Soc.*, A, 222 A, 1954, p. 109.

Laboratoire de Chimie des Matériaux,
Équipe de Chimie métallurgique,
Université de Provence,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3.

CINÉTIQUE PHOTOCHIMIQUE. — *Diffusion du dioxyde de carbone formé au cours de la photolyse du formiate d'uranyle monohydraté solide.* Note (*) de MM. **Bernard Claudel, Jean-Pierre Puaux** et **Albert Renouprez**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le dioxyde de carbone formé au cours de la photolyse à l'état solide du formiate d'uranyle monohydraté reste partiellement occlus à l'intérieur de cavités présentes à l'intérieur du solide. On a mis en évidence la diffusion de CO_2 à partir de ces cavités jusqu'à l'extérieur du solide pendant la période obscure suivant l'illumination.

L'étude de la photolyse à l'état solide du formiate d'uranyle monohydraté a fait l'objet d'une Note précédente (1). Il s'agit d'un processus d'oxydo-réduction interne au sel, l'uranium passant du degré +6 au degré final +4 par l'intermédiaire du degré +5 cependant que la carbone passe du degré +2 (dans l'ion formiate initial) au degré +4 (dans le dioxyde de carbone formé). Le but de la présente Note est de rendre compte des particularités observées lorsqu'on suit la réaction par le dégagement de CO_2.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Les techniques de préparation du sel de départ, d'irradiation de ce composé à l'état solide, du dosage de l'uranium V sont celles déjà décrites (1).

Le dosage de l'uranium IV dans le solide final est effectué par dissolution dans l'acide phosphorique à 40 p. cent et spectrophotométrie à la longueur d'onde de 620 nm.

Un appareil « Perkin-Elmer 257 » est utilisé pour la spectrophotométrie infrarouge, l'échantillon se trouvant mélangé à du bromure de potassium et comprimé sous forme de pastille.

L'analyse des gaz dégagés est effectuée par spectrographie de masses, l'échantillon irradié se trouvant à l'intérieur d'une cellule reliée par une fente calibrée au spectrographe « AEI » type MS.10.

La mesure de l'aire de l'interface solide gaz a été faite par deux méthodes : d'une part la méthode classique de Brunauer, Emmett et Teller qui donne S_{BET}, le krypton ayant été utilisé comme adsorbat, et d'autre part la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles qui permet de calculer [(2), (3)] :

— l'aire spécifique totale S_t;

— la porosité totale (ouverte et fermée) α_t;

— la distribution des diamètres des pores f_V (D).

RÉSULTATS. — 1° *Mise en évidence du déficit de* CO_2 *apparu en phase gazeuse au cours de l'illumination.* — Lors d'une illumination de 10 h dans les conditions précédemment décrites (1) on constate le dégagement de 10^{-6} mole CO_2. L'analyse du solide irradié donne par ailleurs les résultats suivants :

U^{VI} : 225,7.10^{-5} mole;

U^{V} : 2,8.10^{-5} mole;

U^{IV} : 5,5.10^{-5} mole.

Ainsi le rapport du nombre de moles de CO_2 dégagé au nombre de moles de U^{IV} formé est d'environ 2 p. cent, c'est-à-dire très éloigné du rapport 1/1 auquel on s'attend d'après la stoechiométrie de l'oxydoréduction. Ce déficit en CO_2 dégagé est constaté de manière très générale. Or lorsqu'on examine l'absorption infrarouge du *solide* irradié, on observe la présence de la raie à 2 349 cm^{-1}, caractéristique de CO_2 *gazeux* [4]. On peut donc en induire que le CO_2 qui n'est pas détecté dans la phase gazeuse extérieure au solide se trouve occlus à l'intérieur de ce dernier.

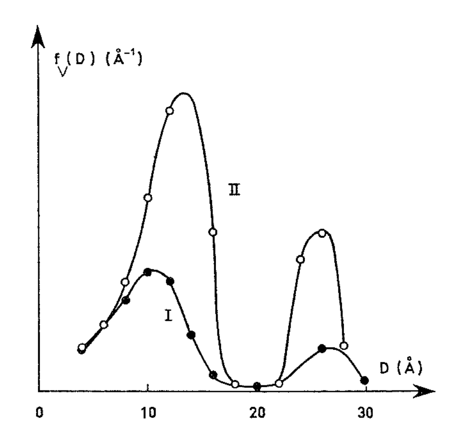


Fig. 1. — Distribution du diamètre des pores.
I : échantillon non irradié; II : échantillon ayant subi une irradiation de 48 h.

2° *Mesure des aires*. — Le tableau ci-joint permet de comparer les résultats obtenus avec le sel initial (I) et le sel (II) obtenu après une irradiation de 48 h dans les conditions précédemment décrites. $\overline{D}$ est le diamètre moyen des pores calculé d'après distribution des diamètres des pores (*fig.* 1). Si l'on observe que le diamètre des grains de solide, préalablement sélectionnés par tamisage est compris entre 160 et 200 μm, on constate que pour

Tableau

Échantillon	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_t ($m^2.g^{-1}$)	α_t	$\overline{D}$ (Å)
I................	0,09	14	0,011	12
II...............	0,25	34	0,034	16

l'échantillon I, S_{BET} est pratiquement égale à l'aire de la surface externe des grains. En conséquence, S_{BET} ne donne pas d'indication sur la porosité ouverte, en raison du faible rayon des pores. Par ailleurs, du solide initial au solide irradié, porosité et aire totale sont multipliées par un facteur voisin de 3, la distribution des rayons de pores ayant en gros les mêmes maximums. Ces résultats peuvent s'interpréter dans le modèle du pore cylindrique, par un allongement de la longueur, sans modification du rayon.

3° *Diffusion de* CO_2 *après la fin de l'illumination*. — La température de l'échantillon étant fixée à 60°C, on l'irradie pendant 1 h, puis on examine, pendant la période d'obscurité

suivante, l'évolution du signal de CO_2 donné par le spectrographe de masses. On obtient la courbe *a* de la figure 2.

Cette courbe est bien représentée par l'expression :

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{P(Torr)} = 3{,}60.10^{-3} - 0{,}77.10^{-3} \exp\left[-2{,}13.10^{-2}(t-60)\right]$$

le temps t étant exprimé en minutes, ainsi que le montre la transformée linéaire *b* de la figure 2.

L'interprétation la plus simple de l'expression (1) repose sur le modèle représenté par la figure 3, dans lequel le dioxyde de carbone contenu dans les cavités de volume V_2 diffuse

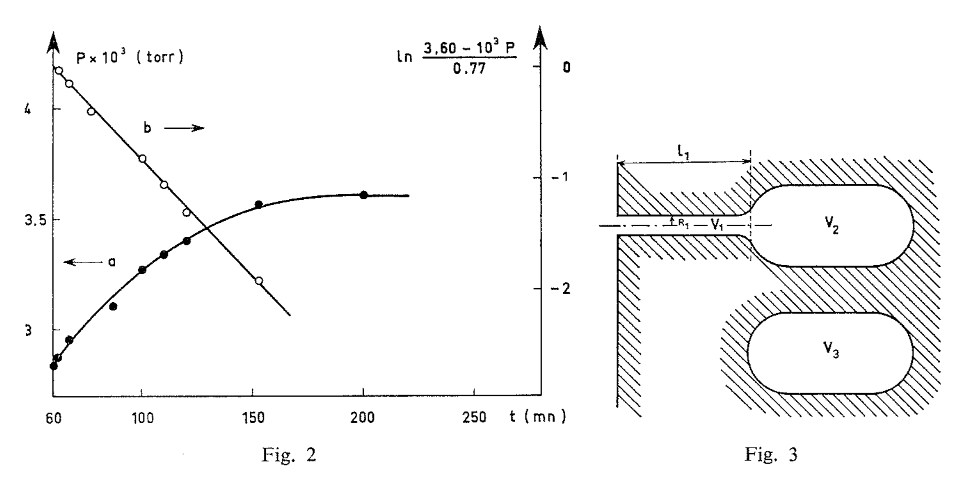


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variations de la pression de dioxyde de carbone après irradiation. *a* : courbe expérimentale; *b* : transformée linéaire.

Fig. 3. — Modèle de cavités présentes dans un solide irradié.

vers l'extérieur à travers les pores cylindriques de rayon R_1 (d'aire de section droite A_1) et de longueur l_1. L'application à cette diffusion de la loi de Fick donne bien l'expression (1) avec une constante de temps :

$$\text{(2)} \qquad k = \frac{\mathscr{D} A_1}{l_1 V_2} \qquad \text{avec} \quad A_1 = \frac{V_1}{l_1}$$

si l'on suppose $V_2 \simeq 10\ V_1$, $\mathscr{D} \simeq 10\ k l_1^2$. D'après l'équation (1) $k = 3{,}6.10^{-4}\mathrm{s}^{-1}$ et on peut estimer à $l_1 = 1{,}6.10^{-3}$ cm, soit le dixième du diamètre des grains, la profondeur à laquelle pénètrent les photons actiniques ([5]). On trouve ainsi :

$$\mathscr{D} \approx 10^{-8}\,\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}.$$

On peut chercher à comparer cette valeur à celle que donne l'expression du coefficient de diffusion de Knudsen ([6]) la tortuosité étant supposée égale à 2 :

$$\text{(3)} \qquad \mathscr{D}' = 4\,850\,\alpha_1 \mathrm{R}_1 \sqrt{\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{M}}},$$

α_1 est la porosité due aux pores de volume V_1, soit en l'estimant égale au millième de la porosité totale $\alpha_1 \approx 10^{-5}$;

R_1 est le rayon du pore, que l'on peut prendre égal à 7.10^{-8} cm d'après la courbe de distribution de la figure 1;

T et M sont respectivement la température absolue (333 K) et la masse molaire de CO_2.

On trouve $\mathscr{D}' \approx 10^{-8}$ cm^2.s^{-1}. Bien entendu, l'accord numérique entre $\mathscr{D}$ et $\mathscr{D}'$ résulte d'un certain nombre d'hypothèses faites sur les paramètres qui interviennent dans leur calcul. Mais ces hypothèses sont compatibles avec les résultats des diverses méthodes d'étude utilisées indépendamment.

Le modèle de la figure 3 apparaît donc comme vraisemblable, et généralisable aux composés solides dont la photolyse à température relativement basse fournit des produits gazeux. Ce modèle diffère de celui des thermolyses, pour lesquelles le fait d'opérer à température plus élevée crée une porosité ouverte beaucoup plus importante.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) B. Claudel, M. Feve, J.-P. Puaux et H. Sautereau, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 169.
(2) H. Brusset et J.-R. Donati, *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, p. 55.
(3) A. Renouprez, H. Bottazzi, D. Weigel et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 6, 1965, p. 213.
(4) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, 2, 1966, p. 273.
(5) J. P. Puaux et H. Sautereau, Résultats non publiés.
(6) C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press, 1970, p. 42.

Laboratoire de Cinétique et Génie chimiques,
404-*I.N.S.A.*,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne Cedex*

et

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Système* Na_3PO_4-$Zn_3(PO_4)_2$: *diagramme de phase et étude cristallochimique des orthophosphates doubles.* Note (*) de MM. **Abdel-Wahab Kolsi, Alfred Erb** et **William Freundlich,** présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Na_3PO_4-$Zn_3(PO_4)_2$ par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température a permis d'établir le diagramme de phase et d'identifier trois orthophosphates doubles : 3 Na_3PO_4, $Zn_3(PO_4)_2$, 3 Na_3PO_4, 7 $Zn_3(PO_4)_2$ et $NaZnPO_4$. Cette dernière phase est trimorphe.

Un grand nombre de systèmes $M^I_3PO_4$-$M^{II}_3(PO_4)_2$ (M^I = Li, Na, K, Rb; M^{II} = Ca, Sr, Ba, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb) étudié met en évidence un orthophosphate double de formule $M^IM^{II}PO_4$ (1). Les propriétés de luminescence de certains de ces composés donnent un intérêt particulier à ces travaux (2).

La présente Note concerne l'étude du système Na_3PO_4-$Zn_3(PO_4)_2$ par analyse thermique différentielle et par diffraction X basse et haute température.

TABLEAU I

3 Na_3PO_4, $Zn_3(PO_4)_2$ (I)				3 Na_3PO_4, 7 $Zn_3(PO_4)_2$ (III)			
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
8,35	4	3,297	3	8,31	18	2,348	6
7,39	10	3,177	5	6,59	8	2,318	3
6,99	10	3,065	4	6,13	14	2,286	3
6,57	18	3,025	9	5,16	9	2,265	5
5,92	5	2,958	14	4,40	29	2,194	9
5,40	15	2,882	3	4,242	100	2,129	7
4,91	5	2,832	4	4,148	17	2,092	2
4,48	39	2,780	18	4,073	4	2,057	7
4,287	88	2,744	6	3,785	27	3,034	3
4,191	94	2,692	6	3,644	7	1,987	5
4,129	25	2,625	100	3,231	5	1,956	7
3,907	8	2,593	69	3,155	19	1,924	8
3,766	13	2,575	75	3,031	38	1,905	9
3,683	13	2,495	11	2,968	25	1,843	2
3,630	11	2,228	5	2,830	41	1,830	2
3,607	11	2,181	5	2,765	16	1,812	2
3,490	5	2,132	10	2,658	11	1,789	3
3,375	6	1,912	7	2,619	38	1,774	2
				2,600	41	1,741	3
				2,547	6	1,731	7
				2,463	22	1,709	5
				2,382	7	1,701	3

L'orthophosphate Na_3PO_4 est obtenu par déshydratation de Na_3PO_4, 6 H_2O à 400°C (3).

L'orthophosphate $Zn_3(PO_4)_2$ est préparé par réaction entre $NH_4H_2PO_4$ et ZnO avec des recuits et des broyages alternés à 800°C (4).

RÉACTIONS DANS L'ÉTAT SOLIDE. — L'étude met en évidence trois orthophosphates doubles pour 25, 50 et 70 moles % de $Zn_3(PO_4)_2$. Ils sont obtenus par recuit des mélanges stœchiométriques à 800°C pendant 12 h (spectres diffraction X, tableaux I et II). Entre

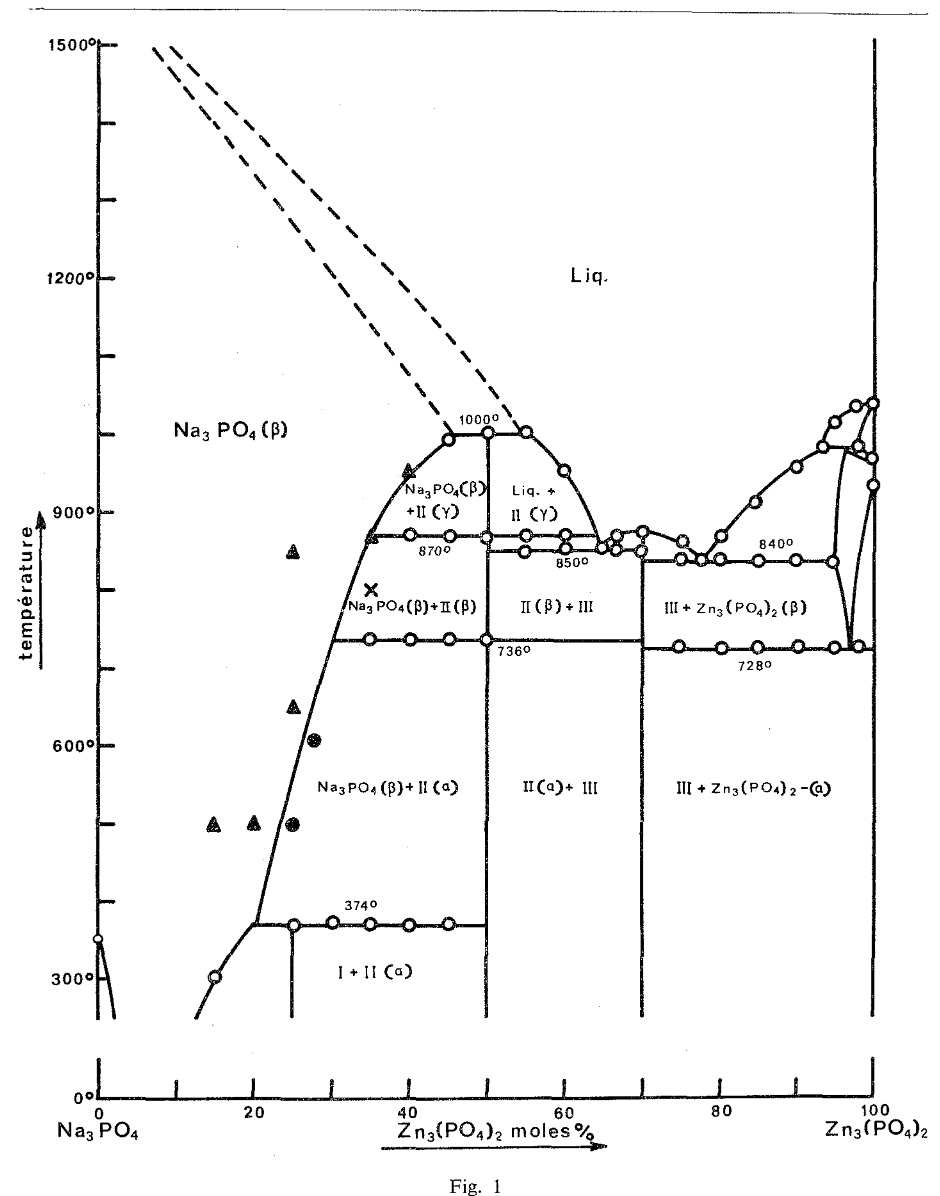


Fig. 1

Diagramme de phase Na_3PO_4-Zn_3 $(PO_4)_2$

A.T.D. : ○; R.X. : ▲, ●, X;

(I) : 3 Na_3PO_4, Z_{n3} $(PO_4)_2$; (II) : $NaZnPO_4$; (III) : 3 Na_3PO_4, 7 Z_{n3} $(PO_4)_2$

2 et 12 moles % de Zn_3 $(PO_4)_2$ on observe une phase cubique homogène : c'est la forme haute température β de Na_3PO_4. On remarque que cette forme est stabilisée par l'addition de l'orthophosphate de zinc.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE. — Elle a permis d'établir tous les paliers d'invariance et les liquidus à partir de 50 moles % de $Zn_3(PO_4)_2$.

Le diagramme de phase (*fig.*) confirme l'existence des trois composés identifiés par réaction dans l'état solide :

3 Na_3PO_4, $Zn_3(PO_4)_2$ (I) se décompose à 374°C; 3 Na_3PO_4, 7 $Zn_3(PO_4)_2$ (III) fond à 875°C; la phase $NaZnPO_4$ (I) présente deux transformations allotropiques à 736 et 870°C et une fusion non congruente à 1 000°C.

DIFFRACTION X HAUTE TEMPÉRATURE. — L'évolution des spectres de diffraction X des échantillons, entre 0 et 50 % de $Zn_3(PO_4)_2$ en fonction de la température, précise de manière très nette les domaines de stabilité des phases 3 Na_3PO_4, $Zn_3(PO_4)_2$ et $NaZnPO_4-\alpha$, β et γ.

TABLEAU II

$NaZnPO_4$ (II)

α		β		γ		α		β		γ	
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
5,89	3	5,98	5			2,968	58	3,005	100	3,025	90
4,66	17	4,71	37			2,869	9	–	–	–	–
4,37	27	4,39	75	4,38	87	2,848	11	2,876	18	–	–
4,31	14	–	–	–	–	2,828	10	–	–	–	–
4,04	34	4,10	86	4,15	100	2,578	2	2,621	5	–	–
3,84	9	3,87	15	3,89	43	2,539	27	2,558	44	–	–
3,81	7	–	–	–	–	2,504	100	2,532	61	2,544	90
3,74	3	–	–	–	–	2,441	11	2,479	19	–	–
3,692	15	3,74	39	–	–	2,426	8	2,441	9	–	–
3,400	2	–	–	–	–	2,392	13	2,418	21	2,433	15
3,299	2	–	–	–	–	2,322	8	2,349	9	–	–
3,192	11	3,222	20	–	–	2,296	13	2,330	14	2,353	38
3,053	5	3,082	9	–	–	2,266	13	2,301	14	–	–

Cette étude a permis ainsi de délimiter le domaine de la phase Na_3PO_4 haute température et d'identifier les trois formes allotropiques de $NaZnPO_4$ (tableau II).

Le système $Na_3PO_4-Zn_3(PO_4)_2$ présente deux faits remarquables :

– l'existence de plusieurs orthophosphates doubles;

– un domaine de $Na_3PO_4-\beta$ très étendu. A 1 000°C cette phase cubique subsiste jusqu'à 45 moles % de $Zn_3(PO_4)_2$.

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) J. ANDO et S. MAT SUNO. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1968, p. 342.
(2) R. K. OSTERHELD et D. HAWTHORNE, *J. Solid State Chem.*, 7, 1973, p. 106-108.
(3) J.-C. GUIOT, *Revue Chim. minérale*, 4, 1967, p. 85.
(4) J. J. BROWN et F. A. HUMMEL, *J. Electro Chem. Soc.*, décembre 1963, p. 1218-1223.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 54,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymères polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène : synthèse, caractérisation et étude des propriétés émulsifiantes.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Lingelser**, **Pascal Marie** et **Yves Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

On a synthétisé par voie anionique des copolymères séquencés polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène. Après avoir caractérisé ces polymères et montré qu'ils présentent une faible polydispersité tant en masse moléculaire qu'en composition, on a entrepris l'étude de leurs propriétés émulsifiantes.

Dans un récent mémoire ([1]), nous avons fait état des premiers résultats que nous avons obtenu concernant le pouvoir émulsifiant des copolymères séquencés polystyrène (ou polyisoprène)/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium. Nous avons en particulier montré, qu'en présence de deux solvants non miscibles et sélectifs de chaque séquence, ces copolymères conduisent à des émulsions stables qui sont de type huile dans eau ou eau dans huile selon les caractéristiques moléculaires des polymères. A la suite de ces travaux, il nous a paru digne d'intérêt de considérer le cas de copolymères comportant également une séquence hydrophile, mais ne présentant pas un caractère polyélectrolytique. Dans cet ordre d'idée, notre choix s'est porté sur les copolymères polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène,

TABLEAU I

Fractionnement d'un mélange 1 : 1 *polyvinyl-2-pyridine* (PV 2 P)/*polyoxyéthylène* (POE).
$M_{w_{PV2P}} = 13\,500$, $M_{w_{POE}} = 14\,000$.

Solution à 3 % dans le benzène; précipitant : triméthyl-2.2.4 pentane; température : 35°C.

Fraction	γ	P_i (g)	$\sum P_i$ (%)	% PV 2 P
1	0,153	0,156	1,7	100
2	0,174	1,645	20,2	100
3	0,184	0,644	27,4	100
4	0,203	0,499	33,0	100
5	0,231	0,648	40,3	100
6	0,296	0,551	46,5	100
7	0,383	1,598	64,4	10
8	0,429	0,819	73,6	0
9	0,474	1,293	88,1	0
10	0,512	0,644	95,3	0
11	0,627	0,356	99,3	0
12	–	0,060	100,0	0

car il s'agissait de polymères nouveaux dont la synthèse n'avait pas encore été effectuée. Dans cette Note, nous nous proposons d'exposer brièvement le mode de préparation de ces copolymères, ainsi que les résultats préliminaires relatifs à l'étude de leurs propriétés émulsifiantes.

Pour mener à bien une telle étude, il était impératif de disposer d'échantillons bien définis et de faible hétérogénéité. Pour cette raison, nous avons fait appel — pour préparer les copolymères polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène — à la technique de polymérisation par voie anionique sous vide poussé. Nous avons synthétisé les copolymères en milieu tétrahydrofuranne, l'initiateur de polymérisation étant le diphénylméthylpotassium. Nous avons effectué la polymérisation du premier monomère (vinyl-2-pyridine) à basse température (−70°C) et celle de l'oxyde d'éthylène à température ordinaire (25°C). Quant à l'appareillage de polymérisation employé, il est identique à celui que nous utilisons depuis de nombreuses années au laboratoire [2].

TABLEAU II

Fractionnement du copolymère polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène LM 1.

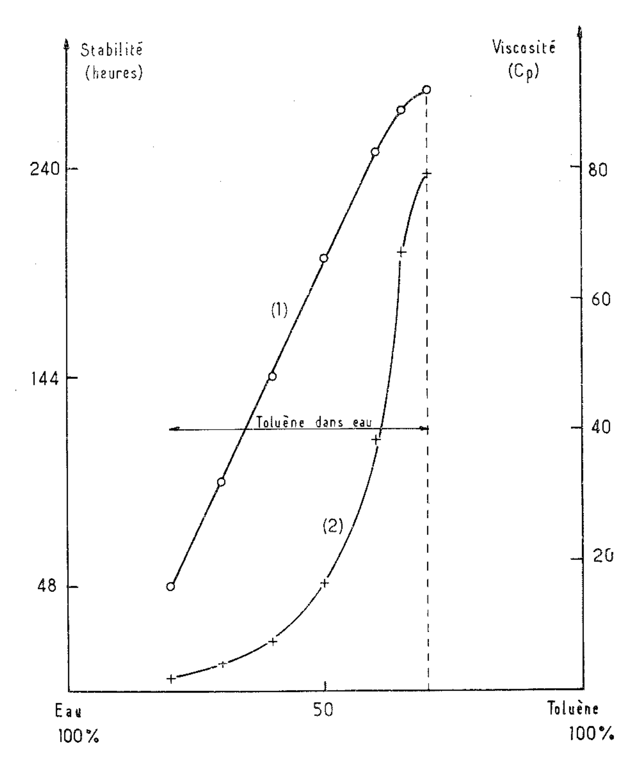
Solution à 3 % dans le benzène; précipitant : triméthyl-2.2.4 pentane; température: 35°C; masse moléculaire moyenne en poids de la séquence polyvinyl-2-pyridine : M_w = 14 500; masse moléculaire moyenne en nombre de la séquence polyvinyl-2-pyridine: M_n = 14 000; indice de polydispersité de la séquence polyvinyl-2-pyridine : M_w/M_n = 1,04.

Fractions	γ	P_i (g)	$\sum P_i$ (%)	% PV 2 P	$M_{w_{cop}}$	$M_{n_{cop}}$	$(M_w/M_n)_{cop}$
1.	0,286	13,03	53,6	41,0	40 000	34 500	1,16
2.	0,296	6,40	79,9	39,5	36 000	33 400	1,08
3.	0,315	2,39	89,7	38,2	30 000	28 700	1,05
4.	0,338	0,93	93,6	34,5	29 000	27 600	1,05
5.	0,405	0,98	97,6	16,6	–	–	–
6.	0,545	0,17	98,3	5,0	–	–	–
7.	–	0,41	100,0	0,0	–	–	–

Nous avons caractérisé les copolymères au moyen des techniques classiques et notamment la précipitation fractionnée, la diffusion de la lumière et l'osmométrie. Pour le fractionnement des copolymères, nous avons sélectionné le couple benzène/triméthyl-2.2.4 pentane, dont nous avons vérifié l'efficacité sur un mélange des deux homopolymères parents (tableau I). Dans ce tableau, comme dans le tableau II, P_i représente le poids de la i-ième fraction, $\sum P_i$ % le rapport de la somme des poids des i premières fractions au poids total de polymère recueilli et γ le rapport du volume de précipitant au volume total de la solution. On constate que la séparation des homopolymères est satisfaisante, bien que la fraction médiane (fraction 7) renferme à la fois de la polyvinyl-2-pyridine et du polyoxyéthylène. Il convient d'ailleurs de remarquer que la quasi-totalité de cette fraction (environ 90 %) est constituée par du polyoxyéthylène.

Parmi tous les copolymères polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène que nous avons préparés, nous présenterons, à titre d'exemple, les résultats relatifs à l'un d'entre eux : le copolymère LM 1 (tableau II). Les mesures de diffusion de la lumière ont été réalisées sur des solutions de copolymère dans le méthanol, bon solvant des deux types de séquences. Notons à ce propos que, dans le cas du méthanol, le rapport entre la différence des incréments d'indice de réfraction des homopolymères parents et celui du copolymère est faible (pour les différentes fractions de copolymère, il est compris entre 0,5 et 0,6); on peut donc admettre que les masses moléculaires mesurées sont très voisines des masses moléculaires moyennes en poids. Les masses moléculaires moyennes en nombre ont été mesurées par osmométrie («Mechrolab» 502 équipé de membranes LMR) dans le tétrahydrofuranne [3].

L'examen de ces résultats montre, en premier lieu, que le copolymère est exempt d'homopolyvinyl-2-pyridine; il renferme, en revanche, de l'homopolyoxyéthylène en faible quantité (environ 5 % par rapport au copolymère brut). La formation de polyoxyéthylène homopolymère est sans aucun doute imputable à la présence dans le milieu réactionnel de traces de potasse — connue pour initier la polymérisation de l'oxyde d'éthylène ([4]) — bien que les différentes opérations de polymérisation aient été effectuées sous vide et après une purification extrêmement poussée de tous les réactifs. On observe, d'autre part, que la polydispersité en composition au sein de l'échantillon est faible, puisque la variation de la composition chimique au cours du fractionnement est peu importante. Il en est de même pour la polydispersité en masse moléculaire : les indices de polydispersité des fractions sont voisins de l'unité.



Stabilité (courbe 1) et Viscosité (courbe 2) des émulsions obtenues avec le copolymère polyvinyl-2 pyridine/polyoxyéthylène LM 1 F 1 en fonction du rapport volumique des phases eau et toluène. Concentration en polymère : 1 %.

Nous voudrions, dans la dernière partie de ce travail, présenter quelques résultats préliminaires de l'étude que nous avons entreprise des propriétés émulsifiantes de ce type de copolymère. Nous n'expliciterons pas dans le détail la méthode de préparation des émulsions et les techniques employées pour les caractériser, car elles sont semblables à celles utilisées pour les copolymères polystyrène (ou polyisoprène)/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium ([1]). Aussi, nous bornerons-nous à mentionner que les phases à émulsionner

ont été l'eau et le toluène. A titre d'exemple, nous avons illustré sur la figure les résultats mis en évidence avec le copolymère LM 1 F 1 dont les caractéristiques moléculaires sont données dans le tableau II. Plus précisément, on a obtenu avec cet échantillon uniquement des émulsions de type huile dans eau. L'étude systématique du pouvoir émulsifiant des copolymères polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène — notamment en fonction des dimensions respectives des séquences — est en cours; les résultats complets feront l'objet d'un prochain mémoire.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) P. Marie, Y-Lê Herrenschmidt et Y. Gallot, *Makromol. Chem.*, (sous presse).
(2) P. Grosius, Y. Gallot et A. Skoulios, *Makromol. Chem.*, 127, 1969, p. 94.
(3) Ces mesures ont été effectuées au laboratoire dans le Service de M. Strazielle.
(4) S. Perry et H. Hibbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2599.

C.N.R.S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE GÉNÉRALE. – *Sur l'évolution de divers polluants issus de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'importance relative des divers polluants a été déterminée dans l'azote, l'air et l'oxygène à différentes températures jusqu'à 1 000°C. Dans l'air, par rapport au polymère, les condensats peuvent représenter plus de 19 p. 100 (500 à 700°C) et les suies, plus de 20 p. 100 (à 1 000°C).

La dégradation thermique du polychlorure de vinyle a été l'objet de très nombreux travaux relatifs au dégagement de chlorure d'hydrogène, selon des méthodes statiques ou dynamiques [(1), (2)] et des études cinétiques lui ont été consacrées [(3) à (5)]. De même, les condensats — ou goudrons — formés ont été analysés (6) et la formation des fumées — ou suies — a été non seulement signalée mais encore soumise à des appréciations d'opacité selon des méthodes codifiées (7). En définitive, la dégradation thermique plus ou moins oxydative de ce polymère, volontaire quant aux déchets et involontaire au cours des incendies, entraîne la formation de polluants dont la toxicité de certains d'entre eux a été maintes fois signalée (8). Il nous a semblé opportun de chercher à établir des relations entre les formations respectives de ces différents polluants (9), et d'apporter ainsi une contribution aux efforts entrepris en vue de diminuer ou de supprimer l'émission de ces composés toxiques. Les opérations ont été effectuées dans un courant d'air à des températures variables de 190 à 1 000°C, ainsi que dans l'azote et dans l'oxygène (pureté : 99,6 p. 100) afin de comparer les phénomènes résultant de la pyrolyse proprement dite de ceux qui sont nettement attribuables à la combustion.

Le débit gazeux a été maintenu, dans tous les cas, pour que la quantité d'oxygène soit théoriquement au moins suffisante pour assurer la combustion du polymère, en prenant l'air comme référence, ce qui représentait un très large excès dans le cas de l'oxygène pur. La prise d'essai était progressivement soumise à l'action thermique par déplacement vers l'amont du four tubulaire, en adoptant une vitesse telle que la décomposition s'effectue en une heure au maximum. A la sortie du four, les gaz étaient débarrassés des derniers condensats grâce à un serpentin refroidi; puis les matières particulaires les plus fines étaient retenues par deux filtres successifs en verre fritté de faible porosité; enfin, le chlorure d'hydrogène était capté dans un volume connu de nitrate d'argent titré en excès. Après refroidissement, le résidu contenu dans la nacelle était pesé et examiné. Les condensats et les suies étaient extraits des diverses parties de l'appareil par l'acétone et les solutions ainsi obtenues étaient filtrées pour séparer quantitativement les particules solides et ensuite évaporées à l'air libre jusqu'à poids constant des condensats.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-joint en trois groupes distincts, selon la nature du courant gazeux. Pour chacun d'eux, en fonction des températures choisies, les produits formés sont exprimés en pour-cent par rapport à la prise d'essai de polychlorure de vinyle : chlorure d'hydrogène, condensats, suies, résidu, composés divers. Ces derniers comprennent les oxydes de carbone, l'hydrogène, les hydrocarbures gazeux et l'eau, leur ensemble ayant été évalué par différence entre la masse de polychlorure de vinyle mise en œuvre et la somme des autres polluants cités dans le tableau.

TABLEAU

Évolution des produits formés dans un courant d'azote, d'air ou d'oxygène

	Température (°C)	en p. 100 par rapport à la prise d'essai de PVC				
		HCl	Condensats	Suies	Résidu	Divers
Azote	190	1,1	–	–	98,5	0,4
	230	39,9	0,3	–	55,9	3,9
	250	53,0	0,4	–	41,7	4,9
	300	55,6	0,5	–	38,4	5,5
	400	54,2	13,1	–	21,8	10,9
	500	57,0	18,7	–	9,5	14,8
	600	56,2	20,3	Traces	9,4	14,1
	700	57,8	20,1	Traces	8,2	14,0
	800	58,2	3,0	0,2	8,0	30,6
	1 000	58,1	3,1	0,2	8,0	30,0
Air	190	1,5	–	–	98,2	0,3
	230	38,7	0,5	–	58,5	2,3
	250	53,5	0,6	–	42,5	3,1
	300	56,4	0,8	–	37,1	5,7
	400	56,4	4,0	–	29,6	10,0
	500	56,1	15,4	Traces	9,4	19,1
	600	55,4	19,6	4,4	–	30,6
	700	57,9	17,1	5,6	–	19,4
	800	58,7	3,6	18,8	–	18,9
	1 000	58,7	3,5	20,2	–	19,4
Oxygène	200	3,1	0,3	–	95,8	1,1
	250	54,0	1,5	–	42,9	1,6
	300	55,7	1,3	–	37,4	5,6
	400	57,2	5,6	–	3,8	33,4
	500	58,7	6,6	Traces	–	34,7
	600	56,5	11,7	2,1	–	29,7
	700	57,6	8,5	3,0	–	30,9
	800	55,1	2,1	12,7	–	30,1
	1 000	57,4	1,8	14,0	–	26,8

L'examen de ces résultats conduit aux observations suivantes :

1° Le dégagement du chlore à l'état de chlorure d'hydrogène est dosable dès 190°C. Il devient très important à 250°C et total à 400°C, quelle que soit la composition de la phase gazeuse originelle. On observe quelques variations entre 400 et 1 000°C qui sont dues à des erreurs expérimentales liées non seulement aux manipulations analytiques mais aussi à la difficulté d'entraînement des petites quantités de ce gaz qui sont absorbées par les particules de suies ([10]). La fin du dégagement de chlorure d'hydrogène a d'ailleurs été confirmée, selon la méthode de Carius, par l'absence de chlore dans les résidus obtenus à 400 et 500°C.

2° Les quantités de condensats déposés sont très importantes, d'autant plus que la phase gazeuse est moins riche en oxygène, mais sont cependant très voisines entre l'azote et l'air. Leur formation est constante et présente des maximums entre 500 et 700°C, même en présence d'oxygène pur, contrairement à ce que nous attendions. Cela confirme que

les hydrocarbures polycycliques qui constituent ces condensats en majeure partie sont difficilement combustibles, phénomène dont l'observation est déjà très ancienne.

3° Avec l'élévation de température, la masse du résidu décroît, à l'inverse de celle du chlorure d'hydrogène dégagé. Elle devient nulle à 500°C dans un courant d'oxygène et dès 600°C avec l'air. On est donc en droit de considérer que la formation des condensats et celle des suies a pour origine la décomposition de ces résidus. D'ailleurs, l'analyse de ces derniers, obtenus dans un courant d'azote entre 400 et 700°C, montre qu'ils sont constitués de carbone et d'hydrogène, la proportion de celui-ci pouvant dépasser 5 p. 100.

4° La formation des suies est particulièrement importante dans les milieux gazeux renfermant de l'oxygène, notamment entre 800 et 1 000°C, ce qui est en contradiction avec l'évolution normale d'une combustion. Cela est explicable car l'accroissement des suies se produit tandis que les condensats diminuent, la somme des deux demeurant sensiblement constante de 600 à 1 000°C (24,0, 22,7, 22,4, 23,7 dans l'air et 13,8, 11,5, 14,8, 15,8 dans l'oxygène). On peut donc admettre qu'elles résultent d'une oxydation préférentielle des sites —CH= des hydrocarbures polycycliques. Cette hypothèse se trouve confirmée par la composition des suies qui sont constituées de carbone sensiblement pur, ainsi que nous l'avons vérifié par des analyses gazométriques. Ce mode de formation des suies explique également les faibles dimensions des particules qui les composent, généralement inférieures au micron.

En conclusion, parmi les polluants issus de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle, l'évolution des condensats et des suies mérite une attention particulière en raison de leur pourcentage élevé par rapport au polymère. Si l'on considère les résultats obtenus dans l'air, les condensats représentent parfois une valeur inattendue supérieure à 19 p. 100 de la masse du combustible entre 500 et 700°C et les suies dépassent 20 p. 100 à 1 000°C. Nous avons donc estimé que l'étude de la variation de composition des condensats en fonction de la température pouvait contribuer à la connaissance de leur action physiologique et les résultats obtenus dans cette voie seront présentés ultérieurement.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) G. Le Moan et M. Chaigneau, *Ann. pharm. fr.*, 27, 1969, p. 97-101.
(2) G. Chevalier et N. Dupoux, Note CEA-N-1714, 16 p, 11 fig., 1974.
(3) A. Guyot et P. Benevise, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 1962, p. 98-102, 103-110 et 489-495.
(4) A. Guyot, P. Roux et Pham Quang Tho, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1965, p. 1823-1840.
(5) A. Guyot, M. Bert et Pham Quang Tho, *J. Appl. Polym.*, 12, 1968, p. 639-653.
(6) G. Le Moan et M. Chaigneau, *Ann. pharm. fr.*, 28, 1970, p. 39-40.
(7) A. M. Calcraft, R. J. S. Green et T. S. McRoberts, *Plast. and Polym.*, G. B., 42, 1974, p. 200-208.
(8) P. C. Bowes, *Ann. occup. Hyg.*, G.B., 17, 1974, p. 143-157.
(9) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme Anny-Claude Carbonnelle.
(10) J. P. Stone, R. N. Hazlett, J. E. Johnson et H. W. Carhart, *J. Fire and Flammability*, 4, 1973, p. 42-51.

Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Conditions de préparation des composés* CrL_2S_4 (L = Dy, Ho, Er, Tm, Yb *et* Y). *Étude cristallographique*. Note (*) de M. **Alain Tomas**, Mlle **Micheline Guittard**, MM. **Raymond Chevalier** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description des conditions de préparation des composés CrL_2S_4 (L = Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Y) sous forme de poudres et de monocristaux. L'étude structurale d'un monocristal de $CrEr_2S_4$ montre que les composés ne sont pas isotypes des dérivés orthorhombiques du type MnY_2S_4 et qu'ils possèdent une maille orthorhombique de groupe spatial $P\,b\,2_1\,a$. Les paramètres de $CrEr_2S_4$ sont : $a = 12{,}555$ Å; $b = 12{,}481$ Å; $c = 7{,}537$ Å.

Patrie et Chevalier [1] ont observé l'existence d'une série de composés orthorhombiques de formule ML_2S_4 résultant de la combinaison de sulfures MS des métaux manganèse et chrome et de sulfures L_2S_3 des terres rares avec L = Dy, Ho, Er, Tm, Yb et l'yttrium. Le composé avec le terbium n'existe que pour le manganèse, celui avec l'ytterbium que pour le chrome.

La structure du composé MnY_2S_4 a été établie par Chevalier [2]. La maille orthorhombique de paramètres $a = 12{,}75$ Å, $b = 12{,}62$ Å et $c = 3{,}78$ Å contient quatre molécules. Le groupe spatial est $C\,m\,c\,2_1$ (n° 63). Les atomes métalliques sont répartis sur trois sites indépendants : un site prismatique de coordinence 7 (la septième liaison, dans le plan équatorial du prisme, est échangée avec un atome de soufre situé devant une face latérale du prisme) et deux sites octaédriques à peu près réguliers. Alors que le site prismatique contient un atome d'yttrium, les deux sites octaédriques sont occupés de façon désordonnée par un atome d'yttrium et un atome de manganèse.

Les diagrammes de Debye-Scherrer indiquaient un comportement légèrement différent des dérivés du chrome sans qu'il soit possible à partir de ces seules données de conclure quant à la similitude de ces composés. Nous avons pu récemment fabriquer des monocristaux de $CrEr_2S_4$ et $MnEr_2S_4$ qui ont permis de mener à bien l'étude structurale et de mettre en évidence les différences entre les dérivés du chrome et ceux du manganèse.

Les composés CrL_2S_4 sont obtenus à partir de mélanges de sulfure Cr_2S_3 et L_2S_3 placés dans un creuset en carbone vitreux et chauffés à 1 450°C pendant 1 h sous atmosphère d'argon. L'utilisation du sulfure Cr_2S_3 est préférée à celle de CrS, qu'on ne peut obtenir exactement stœchiométrique. On prépare en général 3 g de produit; la perte de poids constatée correspond à l'équation :

$$L_2S_3 + 1/2\,Cr_2S_3 \rightarrow CrL_2S_4 + 1/2\,S.$$

La préparation de monocristaux destinés à l'étude structurale a été conduite de la façon suivante. Le composé $CrEr_2S_4$ est porté à la température de 1 900°C qui correspond à la zone liquide du diagramme de phases et son refroidissement est effectué en 6 h. La perte de poids enregistrée, de l'ordre de 1 mg pour 3 g, est négligeable. Des monocristaux ont été isolés dans cette préparation; cependant les diagrammes de rayons X présentent des traînées de diffusion. Pour améliorer leur qualité, nous avons procédé à des recuits à 1 200°C, en atmosphère d'argon durant des périodes de temps de 8 h et ceci jusqu'à ce que les traînées de diffusion aient disparu. Finalement un monocristal de $CrEr_2S_4$ a pu être isolé et la résolution de sa structure cristalline est en voie d'achèvement [3].

Un monocristal de $MnEr_2S_4$ a été obtenu dans les mêmes conditions, mais à partir du mélange $Er_2S_3 + MnS$. Sa structure, en cours de résolution ([4]), nous permet de confirmer les résultats de Chevalier ([2]). Par contre la structure de $CrEr_2S_4$ s'est révélée différente de celle relative à $MnEr_2S_4$ contrairement à ce que pouvait laisser supposer la grande analogie des diffractogrammes de poudres. La maille de dimensions : a = 12,555 (6) Å; b = 12,481 (7) Å; c = 7,537 (4) Å est de volume double de celle de $MnEr_2S_4$ et contient huit molécules. Les réflexions obéissent aux conditions d'existence :

$0\,k\,l$	$k = 2n$	$h\,0\,0$	$h = 2n$
$h\,k\,0$	$h = 2n$	$0\,k\,0$	$k = 2n$

qui sont compatibles avec le groupe P $b\,2_1\,a$ (P $c\,a\,2_1$ n° 29). On note donc que le réseau de ce composé se distingue de celui du type MnY_2S_4 par le doublement du paramètre c qui entraîne un changement de groupe spatial.

Le diffractogramme de poudre de $CrEr_2S_4$, effectué avec la radiation K_α du cuivre, est reproduit dans le tableau I.

TABLEAU I

Lecture d'un diffractogramme de $CrEr_2S_4$

Indices	d (Å)	Intensité	Indices	d (Å)	Intensité
211	4,502	10	004	1,879	70
400	3,139	80	630, 423	1,868	100
141	2,803	80	162	1,862	5
312	2,736	90	542	1,735	50
322	2,554	90	304	1,717	10
250	2,324	20	234	1,654	50
251	2,215	15	044	1,612	20
441	2,125	20	371	1,604	10
502	2,087	80	800	1,569	60
152	2,056	70	080	1,557	10
522	1,979	80			

Les paramètres de ces composés accompagnés de leurs écarts-types sont rassemblés dans le tableau II. Les dérivés de l'yttrium et de l'ytterbium étant moins bien cristallisés, les diagrammes de poudre correspondants ne nous permettant d'obtenir les paramètres qu'avec une précision de 0,01 Å.

TABLEAU II

Valeurs des paramètres des composés orthorhombiques CrL_2S_4

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b
$CrHo_2S_4$	12,632 (6)	12,563 (7)	7,584 (6)	1,005 4
$CrEr_2S_4$	12,555 (6)	12,481 (6)	7,536 (4)	1,005 9
$CrTm_2S_4$	12,509 (7)	12,397 (8)	7,507 (6)	1,009 0
« $CrYb_2S_4$ »	12,62 (1)	12,41 (1)	7,580 (8)	1,01
CrY_2S_4	12,58 (1)	12,50 (1)	7,59 (1)	1,006 4

Enfin, bien que le composé $CrDy_2S_4$ existât, nous n'avons pu déterminer ses paramètres avec une précision suffisante à cause de la mauvaise qualité du diffractogramme.

On notera les valeurs élevées des paramètres du composé « $CrYb_2S_4$ », par rapport à ceux des dérivés des lanthanides voisins, typiquement trivalents. Ceci montre qu'au cours de la préparation de $CrYb_2S_4$ une réduction partielle de Yb^{3+} en Yb^{2+} a lieu et qu'elle se manifeste par un domaine d'homogénéité.

En conclusion, les dérivés CrL_2S_4 ne sont pas isotypes de ceux du type MnL_2S_4. Un doublement de leur maille le long de l'axe *c* peut dès maintenant être interprêté comme provenant de la mise en ordre des atomes de chrome et de terres rares sur les sites hexacoordinés, alors que les atomes de manganèse et de terres rares pour MnL_2S_4 ont une distribution désordonnée sur ces sites. Cette mise en ordre repose vraisemblablement sur l'existence de l'effet Jahn-Teller du chrome II en champ faible, qui entraîne une distorsion des sites octaédriques occupés par le chrome.

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) M. Patrie et R. Chevalier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1061.
(2) R. Chevalier, *Thèse de* 3e *cycle*, Faculté des Sciences, Paris, 1968.
(3) A. Tomas, R. Chevalier et P. Laruelle (à paraître).
(4) A. Tomas, R. Chevalier et P. Laruelle (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux métatantalates de métaux bivalents préparés par réaction de double décomposition.* Note (*) de MM. **Bernard Durand** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Des réactions de double décomposition entre le tantalate $LiTaO_3$ et des sels doubles de métaux bivalents fondus ont permis de préparer, à des températures inférieures à 1 000°C, les métatantalates MTa_2O_6 orthorhombiques (M = Zn, Mn, Cd) ou quadratiques (M = Co, Ni, Mg) déjà connus, mais aussi de mettre en évidence cinq nouvelles phases métastables :

trois phases orthorhombiques M = Co, Ni, Mg;
deux phases lacunaires M = Co, Zn.

INTRODUCTION. — Préparés généralement par chauffage des oxydes simples à des températures supérieures à 1 000°C, les métatantalates de métaux bivalents MTa_2O_6, présentent deux types de structure cristalline ([1]) :

– la structure du type trirutile de maille quadratique pour M = Co, Ni, Mg;
– la structure du type colombite de maille orthorhombique pour M = Mn, Cd, Zn.

Récemment Berthet ([2]), par réaction en phase solide réalisée à des températures ne dépassant pas 500°C entre le tantalate $LiTaO_3$ et le sulfate de zinc, a préparé un tantalate lacunaire métastable faiblement substitué : $Ta_2\,(Li, \square, Zn)\,O_6$.

Poursuivant nos recherches [([3]) à ([6])] consacrées à l'élaboration d'oxydes mixtes par réaction de double décomposition entre un sel fondu et un oxyde mixte renfermant un métal alcalin, nous avons examiné le comportement du tantalate de lithium $LiTaO_3$, vis-à-vis d'un certain nombre de sels doubles de métaux bivalents.

Les principaux résultats obtenus font l'objet de la présente Note. Notre protocole opératoire, analogue à ceux décrits par ailleurs [([3]) à ([6])], consiste toujours à faire réagir, en l'absence d'air et d'humidité, un excès de sel double fondu correspondant soit à un sulfate soit à un chlorure, sur le tantalate de lithium.

RÉSULTATS. — Pour la commodité de notre exposé, nous distinguerons les deux groupes de métatantalates correspondant aux deux types de structure.

1. *Formation des métatantalates de structure quadratique.* — Le *chlorure double de cobalt* $KCoCl_3$, réagissant dès 400°C avec le tantalate $LiTaO_3$, conduit à un tantalate lacunaire partiellement substitué selon

$$2\,TaLiO_3 + x\,KCoCl_3 \;\rightarrow\; [Ta_2\,Li_{2\,(1-x)}\,Co_x\,\square_x]\,O_6 + 2\,x\,LiCl + 2\,x\,KCl.$$

Au bout de cinq réactions successives, le taux de substitution du lithium par le cobalt est limité à la valeur $x = 0{,}43$.

Cette phase lacunaire possède une structure dérivant de celle du tantalate de lithium comme en témoigne le dédoublement de certaines raies de diffraction X; elle est métastable et se décompose irréversiblement par chauffage à des températures supérieures à 500°C selon

$$[Ta_2\,Li_{2\,(1-x)}\,Co_x\,\square_x]\,O_6 \;\rightarrow\; 2\,(1-x)\,LiTaO_3 + x\,CoTa_2\,O_6.$$

Réalisée à des températures supérieures ou égales à 500°C, la réaction de double décomposition conduit directement à une phase quadratique correspondant au métatantalate pur $CoTa_2O_6$ selon

$$2\,LiTaO_3 + KCoCl_3 \quad \rightarrow \quad CoTa_2\,O_6 + 2\,LiCl + 2\,KCl.$$

Quant au *sulfate double de cobalt*, il ne réagit qu'à partir de 600°C avec le tantalate de lithium et fournit un solide exempt de lithium, finement cristallisé, dont le spectre de diffraction X correspond à celui d'un système orthorhombique. Il s'agit d'une nouvelle variété cristalline du métatantalate $CoTa_2O_6$ dont la formation peut être schématisée ainsi :

$$2\,LiTaO_3 + K_2\,Co(SO_4)_2 \quad \rightarrow \quad \underset{\text{orthorhombique}}{CoTa_2\,O_6} + K_2\,SO_4 + Li_2\,SO_4.$$

Cette combinaison métastable, portée à des températures voisines de 800°C, se transforme en phase quadratique stable déjà décrite.

Le *chlorure double de nickel* K_2NiCl_4, réagit avec le tantalate de lithium entre 500 et 700°C et fournit encore une phase orthorhombique finement cristallisée correspondant à une variété inédite du tantalate de nickel selon

$$2\,LiTaO_3 + K_2\,NiCl_4 \quad \rightarrow \quad \underset{\text{orthorhombique}}{NiTa_2\,O_6} + 2\,LiCl + 2\,KCl.$$

Cette phase métastable se transforme également en phase stable de structure quadratique lorsqu'elle est traitée à des températures voisines de 900°C.

Des essais réalisés à des températures inférieures à 500°C, où le chlorure double K_2NiCl_4 était dissous dans l'eutectique LiCl-KCl, ne nous ont pas permis de mettre en évidence des tantalates lacunaires $[Ta_2Li_{2(1-x)}Ni_x\square_x]\,O_6$, analogues à ceux rencontrés à propos du cobalt.

Le *chlorure double de magnésium* K_2MgCl_4 réagit à partir de 500°C avec le tantalate de lithium, mais conduit invariablement à un mélange de phases. L'une bien cristallisée dans un système de symétrie hexagonale correspond au tantalate $Mg_4Ta_2O_9$ décrit par Bertaut et coll. ([7]). Deux autres phases plus finement cristallisées ne peuvent être identifiées qu'après un recuit prolongé à 1 000°C; il s'agit des oxydes $MgTa_2O_6$ et Ta_2O_5.

La réaction de double décomposition pourrait donc être schématisée ainsi

$$8\,LiTaO_3 + 4\,K_2\,MgCl_4 \quad \rightarrow \quad 4(1-x)\,MgTa_2\,O_6 + x\,Mg_4\,Ta_2\,O_9 + 3\,x\,Ta_2\,O_5,$$

la proportion de ces trois phases, x, dépendant des conditions opératoires.

Enfin le *sulfate de magnésium*, dissous dans l'eutectique K_2SO_4-Na_2SO_4, réagit à partir de 700°C avec le tantalate de lithium et conduit alors à une variété nouvelle du tantalate de magnésium $MgTa_2O_6$, cristallisant dans le système orthorhombique, selon

$$2\,LiTaO_3 + MgSO_4(K_2\,SO_4\text{-}Na_2\,SO_4) \quad \rightarrow \quad \underset{\text{orthorhombique}}{MgTa_2\,O_6} + Li_2\,SO_4.$$

Nous avons encore affaire à une combinaison métastable qui se transforme par chauffage à plus haute température (supérieure à 1 000°C environ) en phase stable de structure quadratique.

2. *Formation des métatantalates de structure orthorhombique.* — Le *chlorure double de manganèse* K_2MnCl_4 réagit seulement à partir de 700°C avec le tantalate de lithium; il conduit alors au métatantalate $MnTa_2O_6$, bien cristallisé dans le système orthorhombique, selon

$$2\,LiTaO_3+K_2\,MnCl_4 \rightarrow MnTa_2\,O_6+2\,LiCl+2\,KCl.$$

Lors de traitements réalisés entre 500 et 700°C nous n'avons observé aucune modification du tantalate de départ $LiTaO_3$.

Quant au *chlorure double de cadmium* K_2CdCl_4, il adopte vis-à-vis du tantalate de lithium un comportement analogue à celui du sel de manganèse; il permet également d'obtenir le tantalate $CdTa_2O_6$ de structure orthorhombique selon

$$2\,LiTaO_3+K_2\,CdCl_4 \rightarrow CdTa_2\,O_6+2\,LiCl+2\,KCl.$$

Nous avons remarqué toutefois que la vitesse de formation du métatantalate demeurait faible à des températures voisines de 700°C.

Enfin le *chlorure double de zinc* K_2ZnCl_4 commence à réagir avec le tantalate de lithium à des températures voisines de 800°C seulement; de plus nous avons remarqué que, dans ces conditions, la transformation demeurait incomplète même après des traitements prolongés de plusieurs jours.

Par contre, le *sulfate double de zinc* $K_2Zn\,(SO_4)_2$ réagit dès 500°C avec le tantalate de lithium pour conduire à un tantalate lacunaire renfermant encore des proportions notables de lithium au bout de 24 h de traitement; une telle phase nous paraît analogue à celle mentionnée par Berthet (²).

C'est seulement en procédant à deux réactions successives réalisées à 500°C pendant 24 h que nous sommes parvenus à préparer le tantalate lacunaire exempt de lithium selon

$$2\,LiTaO_3+K_2\,Zn\,(SO_4)_2 \rightarrow [Ta_2\,Zn\,\square]\,O_6+K_2\,SO_4+Li_2\,SO_4.$$

Cette phase bien cristallisée, dont l'étude de la structure a été entreprise, présente encore un caractère métastable et se transforme, à 900°C selon l'ATD, en variété orthorhombique stable. Tout traitement effectué à des températures égales ou supérieures à 600°C aboutit à la variété stable orthorhombique de l'oxyde $ZnTa_2O_6$.

CONCLUSIONS. — De l'ensemble de nos résultats, il ressort que la plupart des métatantalates étudiés MTa_2O_6 (avec M = Co, Ni, Mg, Mn, Cd, Zn) sont obtenus à des températures inférieures à 1 000°C. Toutefois dans bien des cas, la réaction du tantalate de lithium avec un sel fondu présente une certaine complexité, caractérisée entre autre par l'apparition de phases intermédiaires.

Il importe également de souligner que tous les sels examinés ne réagissent pas aussi facilement avec l'oxyde $LiTaO_3$. Ainsi, avec le chlorure double $KCoCl_3$, le remplacement du lithium par le cobalt se produit dès 400°C. Par contre, avec le chlorure double de cadmium K_2CdCl_4, nous avons remarqué que la transformation débutait à 700°C seulement et demeurait extrêmement lente dans ces conditions. Enfin, un sel comme le chlorure double de magnésium K_2MgCl_4, conduit à un mélange de phases où la présence du tantalate $Mg_4Ta_2O_9$ pourrait s'expliquer par la décomposition du métatantalate $MgTa_2O_6$ selon

$$4\,MgTa_2\,O_6 \rightarrow Mg_4\,Ta_2\,O_9+3\,Ta_2\,O_5.$$

Par ailleurs nous avons constaté, contrairement à nos observations précédentes [(3) à (5)], que le comportement du tantalate de lithium vis-à-vis d'un sel fondu variait avec la nature du sel mis en jeu. En effet dans la plupart des cas examinés, les sulfates doubles conduisent à des phases différentes de celles obtenues avec les chlorures doubles correspondants.

Enfin des combinaisons nouvelles présentant un caractère métastable ont été mises en évidence. Il s'agit tout d'abord d'un métatantalate de zinc, vraisemblablement lacunaire, dont l'étude structurale est en cours et d'un métatantalate également lacunaire de cobalt renfermant encore des proportions notables de lithium. En second lieu, il s'avère également que les six métatantalates examinés sont susceptibles de cristalliser dans un système orthorhombique. Pour les tantalates de cobalt, de nickel et de magnésium, nous avons affaire à une variété nouvelle métastable qui se transforme par chauffage à des températures voisines de 1 000°C en phase quadratique stable déjà décrite.

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) *Strukturbericht*, II, 1928-1932, p. 55, Akad Verlages.
(2) Berthet, *Thèse*, *Grenoble*, 1968.
(3) B. Durand, *Thèse*, Lyon, 1975.
(4) B. Durand et J. M. Pâris, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 695-700.
(5) B. Durand et J. M. Pâris, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 559.
(6) B. Durand et J. M. Pâris et P. Poix, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1007.
(7) E. F. Bertaut, L. Corliss et F. Forrat., *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 234-251.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université Claude-Bernard de Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Naufoline et descarbométhoxy-naucléchine, deux nouveaux alcaloïdes isolés du* Nauclea latifolia *Sm.* (*Rubiacées*). Note (*) de M[lle] **Françoise Hotellier,** MM. **Pierre Delaveau, Richard Besselièvre** et **Jean-Louis Pousset,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La structure de la naufoline a pu être déterminée grâce aux données fournies par les méthodes physiques d'analyse en particulier le spectre de résonance magnétique nucléaire à 240 MHz. Le spectre de masse du deuxième alcaloïde permet de supposer qu'il s'agit de la descarbométhoxy-naucléchine.

A partir des écorces de racines du *Nauclea latifolia*, quatre alcaloïdes de type indoloquinolizidine ont pu être isolés par formation des chlorhydrates ([1]). Les eaux-mères alcalinisées ont été extraites par le chloroforme. Par chromatographie sur colonne d'alumine désactivée, deux alcaloïdes nouveaux, la naufoline et la descarbométhoxy-naucléchine, ont été isolés et font l'objet de cette Note.

La naufoline, éluée par le mélange benzène-éther 98 : 2, cristallise dans le méthanol, F 252°. Le spectre ultraviolet λ_{max} (nm) (log ε) : 225 (4, 48); 285 (4, 00); 291 (4, 03) est caractéristique d'un dérivé indolique. Le spectre infrarouge comporte des bandes à 3 200-2 800 et à 1 620 cm^{-1}. Le spectre de masse présente un pic moléculaire M^+ à *m/e* 287 ($C_{19}H_{17}N_3$) et un pic à *m/e* 169 caractéristique du noyau tétrahydro-β-carboline.

L'examen du spectre de résonance magnétique nucléaire effectué dans le $CDCl_3$ à 240 MHz ([2]) et l'étude des constantes de couplage ont permis d'attribuer à la naufoline la structure I et la stéréochimie des protons en 3 et 14 (tableau).

TABLEAU

Résonance magnétique nucléaire à 240 MHz

Proton	Déplacement chimique (10^{-6})	Constante de couplage (Hz)
5 *a*	3,5 (m)	
5 *b*	3,15 (m)	
6	2,72 (m)	
9	7,40 (d)	$J_{9-10} = 8$
10	7 (d d)	$J_{9-10} = J_{10-11} = 8$
11	7,07 (d d)	$J_{10-11} = J_{11-12} = 8$
12	7,25 (d)	$J_{11-12} = 8$
3	4,06 (m)	$J_{3-14b} = 7$ $J_{3-14a} = \sim 1$
14 *a*	3,35 (m)	$J_{14a-14b} = 15$ $J_{3-14a} = \sim 1$
14 *b*	2,80 (m)	$J_{3-14b} = 7$ $J_{14a-14b} = 15$
16	6,9 (d)	$J_{16-17} = 5$
17	8,05 (d)	$J_{16-17} = 5$
18	6,27 (d)	$J_{18-19} = 9$
19	5,25 (d)	$J_{18-19} = 9$
21	8,24 (s)	

En effet on note :

— pour le noyau tétrahydro-β-carboline substitué, quatre protons aromatiques entre 7 et 7,40.10^{-6} et trois multiplets de quatre protons;

— pour le noyau pyridine, deux signaux correspondant aux deux protons 17 et 21 fortement déplacés vers les champs faibles. Le proton en 17 apparaît sous forme d'un doublet (système AB, J = 5 Hz) ce qui confirme la présence d'un proton en 16. Ce système avait déjà été observé pour la nauclĕfine ([1]);

— pour le cycle intermédiaire, il apparaît un système AB pour les deux protons 18 et 19 (J = 9 Hz). Les déplacements chimiques et les couplages observés pour les protons 3, 14 *a* et 14 *b* ont été déjà décrits [([3]) à ([6])]. Le proton 14 *b* est fortement couplé au proton 3 (liaison *trans* *a*—*a*, J = 7 Hz) tandis que le proton 14 *a* n'a qu'une légère interaction avec le proton 3 (liaison *cis* *a*—*e*) J < 1 Hz. La stéréochimie 3 α est d'ailleurs confirmée par la présence des bandes de Bohlmann, dans le spectre infrarouge.

Fig. 1

I R = H naufoline,

Fig. 2

II R = H descarbométhoxynaucléchine
R = COOMe naucléchine.

La descarbométhoxy-naucléchine II, éluée par l'éther, cristallise dans l'acétate d'éthyle, F 222°.

Le spectre de masse présente des pics à *m/e* 305 (M^+), 304, 287, 183, 169. La masse augmentée de 18 par rapport à la naufoline et le pic $M^+ - 1$ nous font supposer une structure proche de la descarbométhoxy-naucléchine. La position de l'hydroxyle en 19 semble confirmée par la difficulté de transformer ce produit en naufoline par action de l'acide sulfurique.

Ce type particulier de molécule comportant un cycle à sept atomes de carbone et une liaison $N_4 - C_{18}$ semble, à notre connaissance, n'avoir été rencontré que dans les espèces *Adina rubescens* Hemsl., *Anthocephalus Cadamba* Miq, *Nauclea Diderrichii* Merrill. Malgré la dispersion géographique de l'aire naturelle de ces genres — *Adina* et *Nauclea* : Afrique et Asie; *Anthocephalus* : Indomalaisie — des caractères chimiques voisins tels que la présence d'alcaloïdes particuliers paraissent créer une affinité chimiotaxonomique chez ces Naucléées.

Cette observation vient en complément du travail de triage chimique de Phillipson, Hemingway et Ridsdale ([7]) au cours duquel a été esquissée une individualisation plus précise de l'ensemble des Naucléées. Si l'on veut accorder à la nature des alcaloïdes une valeur de critère chimiotaxonomique, la présence de nouvelles structures dans les quelques espèces explorées permettra-t-elle de constituer un sous-groupe dans les Naucléées ?

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) F. Hotellier, P. Delaveau et J.-L. Pousset, *Phytochem.*, 14, 1975, p. 1407.

(2) M. Sauzade et S. K. Kan, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, New York, 1973, p. 1.

(3) D. G. Murray, S. Szakolcai et S. McLean, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 1486.

(4) R. T. Brown et A. A. Charalambides, *J. C. S. Chem. Commun.*, 20, 1973, p. 765.

(5) R. T. Brown et S. B. Fraser, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1957.

(6) G. I. Dimitrienko, D. G. Murray et S. McLean, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1961.

(7) J. D. Phillipson, S. R. Hemingway et C. E. Ridsdale, *J. Pharm. Pharmac.*, 26, suppl., 1974, p. 113.

F. H. et P. D. :
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Université de Paris V,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris;*

R. B. :
I.C.S.N.,
91190 *Gif-sur-Yvette;*

J.-L. P. :
U.E.R. mixte de Médecine et de Pharmacie,
34, *rue du Jardin des Plantes,*
86034 *Poitiers.*

CHIMIE ORGANIQUE. — N-*Alkylation d'aziridines secondaires par catalyse de transfert de phase*. Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse Maurette**, MM. **André Lopez**, **Robert Martino**, et **Armand Lattes**, présentée par M. Henri Normant.

Par transfert de phase, nous avons pu réaliser, avec de bons rendements, la N-alkylation d'aziridines secondaires, ce qui nous a permis de synthétiser des composés impossibles à obtenir par d'autres voies.

Depuis les travaux de M. Makosza ([1]) en 1965, la catalyse par transfert de phase a trouvé de nombreuses applications en synthèse organique [([2]), ([3])]. Cependant par cette méthode aucune alkylation directe d'amine n'a été publiée jusqu'ici. Cette réaction semble cependant possible, puisque différentes préparations de paires d'ions du type $R_4\overset{\oplus}{N}\,\overset{\ominus}{\underline{N}}\langle^{R'}_{R''}$, invoquées comme intermédiaires en transfert de phase, ont déjà été réalisées [([4]), ([5]), ([6])]. Les anions amidures formés doivent pouvoir ensuite être alkylés en présence de différents agents à l'exemple des nombreuses réactions réalisées déjà par H. Normant et coll. ([7]).

En partant de ces hypothèses, il a été possible récemment au laboratoire de synthétiser une série d'amines allyliques ([8]). Cela nous a permis de vérifier en particulier que l'anion $>\overline{N}^{\ominus}$ se forme plus facilement avec les amines aromatiques qu'avec les amines aliphatiques, observation normale compte tenu des différences d'acidité de ces composés qui se traduit par une accélération de la vitesse de réaction.

Il nous a semblé alors intéressant d'étendre ces processus aux aziridines secondaires et ceci pour plusieurs raisons :

— La première concerne l'impossibilité d'alkyler directement ces composés. Or les aziridines secondaires sont plus faciles d'accès que les tertiaires et les nombreuses méthodes d'obtention que l'on connait ([9]) en feraient le matériau de base idéal pour ces hétérocycles N-substitués.

Cette impossibilité tient au fait que sous l'action d'un halogénure d'alkyle, l'aziridinium intermédiaire formé s'ouvre aisément par l'attaque de la partie nucléophile du réactif :

$$\triangleright N{-}H + RX \longrightarrow \triangleright \overset{\oplus}{N}\langle^{R}_{H}\ X^{\ominus} \longrightarrow X{-}CH_2CH_2{-}NHR + \text{produits dérivés}$$

Une seule exception a été relevée dans la littérature ([10]). Par contre, l'alkylation par transfert de phase, qui permet d'éviter la formation d'un azote quaternaire et qui s'effectue grâce à un anion du type amidure, rend la transformation aziridine secondaire → aziridine N substituée, théoriquement possible :

$$\triangleright \overline{N}^{\ominus}\ {}^{\oplus}N\!\lessdot \xrightarrow{RX} \triangleright N{-}R + X^{\ominus}\ {}^{\oplus}N\!\lessdot$$

— La seconde raison est que ces réactions permettraient l'ouverture d'une nouvelle voie de synthèses pour des aziridines N-substituées d'obtention impossible jusqu'alors.

En effet les méthodes de préparations classiques de ces produits, qui mettent en jeu des α-aminoalcools, donnent de faibles rendements avec les aryl aminoalcools et ne conduisent pas, quand la fonction alcool est tertiaire, à l'aziridine mais à l'amine insaturée correspondante [([11]), ([12]), ([13])].

Quant aux méthodes partant d'α-halogénoimines ([14]) ou de dihalogénoimines ([15]), elles ne conduisent qu'à des aziridines 1.2 di-substituées.

Tableau

1	2	3	4	5	N°	Temps	Température (°C)	Solvant	Séparation de l'aziridine	Rdt (%)
n-Bu	H	H	H	H	1	8 jours	Ambiante	CH_2Cl_2	CPV ([1])	40
						4 jours	45	Sans	«	100
						6 jours	Ambiante	CH_2Cl_2	CPV ([1])	30
i-Pr	H	H	H	H	2	5 jours	Ambiante	Sans	«	30
						1 jour	40	Sans	«	25
t-Bu	H	H	H	H	3	10 h	60	Sans	CPV ([1])	10
$C_6H_5CH_2$	H	H	H	H	4	18 h	Ambiante	C_6H_6	produit pur	100
						6 h	Ambiante	Sans		100
C_6H_5	H	H	H	H	5	24 h	45	Sans	–	10-15
n-Bu	C_6H_5	CH_3	CH_3	H	6	> 8 jours	70	Sans	CCM ([2])	5
							50		CCM ([3])	> 5
$C_6H_5CH_2$	C_6H_5	CH_3	CH_3	H	7	24 h	Ambiante	Sans	produit pur	80

([1]) colonne SE 30 débit 3 ml/s; température **1** : 100°C; **2** : 62°C; **3** : 70°C;
([2]) plaques gel de silice (éluant : cyclohexane + éther 15 %) après enrichissement en aziridine;
([3]) plaques identiques à ([2]) mais utilisant le brut de réaction.

Enfin la méthode de H.C. Brown ([16]) qui consiste à faire réagir des alkyl ou aryl-dichoroboranes, sur des iodo-2 alkylazides, est limitée par l'addition de l'azoture d'iode sur l'alcène de départ et, de ce fait, ne peut conduire qu'à des aziridines au maximum C-disubstituées.

Nous avons donc fait réagir par réaction de transfert de phase des chlorures d'alkyles, de benzyle et de phényle sur l'aziridine, et les chlorures de *n*-butyle et de benzyle sur la *cis*-diméthyl-2.3 phényl-2 aziridine, en présence de chlorure de benzyl triéthylammonium (T.E.B.A.); le tableau rassemble les résultats obtenus.

Discussion. — Cette nouvelle méthode de synthèse permet d'accéder facilement à l'aziridine N-alkylée avec un bon rendement.

Cependant si le chlorure d'alkyle utilisé réagit avec la soude ou avec l'anion amidure cela peut entraîner deux réactions secondaires qui provoquent un fort abaissement de la réaction d'alkylation :

— Solvolyse du chlorure :

C'est le cas du chlorure de tertiobutyle, pour lequel la présence de tertiobutanol a été mis en évidence ce qui doit expliquer le faible rendement de l'aziridine **3**.

— Réaction d'élimination :

Nous n'avons jamais mis en évidence la présence d'alcène, qui aurait pu être obtenu par réaction d'élimination à partir de l'amidure ([7]).

Mais les éthyléniques obtenus sont très volatils (isobutène, propène) et leur apparition avec les halogénures secondaires et tertiaires est certainement probable.

Ces explications ne peuvent être retenues pour le composé **5** où seule la très grande instabilité de l'aziridine N-phénylée suffit à expliquer le faible rendement.

A ces limitations doit être ajoutée également celle qui résulte d'une équilibration de la réaction, comme par exemple pour l'aziridine **2** où à partir d'un certain stade, la réaction ne progresse plus. Seule une étude cinétique plus précise apportera les éléments nécessaires à une explication satisfaisante pour ce phénomène que nous avons déjà observé au laboratoire dans d'autres cas de réactions en transfert de phase et qui nous semble devoir être un élément intéressant pour la compréhension du mécanisme.

Dans le cas de l'aziridine **6** on assiste à un phénomène supplémentaire : le sel de départ se décompose dans les conditions de l'expérience et donne la benzyl diéthylamine dès que la température de la réaction dépasse 45-50°C.

Ce composé vient gêner la purification du produit car il a des constantes physiques proches de celles de l'aridine.

Par contre l'aziridine **7** est obtenue avec un bon rendement et sans décomposition du sel car la réaction s'effectue à température ambiante.

CONCLUSION. — Cette nouvelle méthode de synthèse, utilisant la catalyse par transfert de phase, permet donc d'atteindre des produits impossible à synthétiser jusqu'alors.

Nous n'avons pas tenté d'optimiser nos premiers résultats et les rendements peuvent être perfectibles, par exemple par l'utilisation d'autres sels.

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL — Dans un ballon à deux voies on ajoute à 50 ml de NaOH à 30 %, 0,1 mole d'aziridine (avec ou sans solvant) et 0,1 mole de TEBA, En agitant vigoureusement, on fait tomber goutte à goutte 0,1 mole de chlorure d'alkyle. On arrête la réaction au bout de quelques heures. On décante la phase supérieure et on obtient les produits purs soit par chromatographie en phase vapeur, soit par simple évaporation du solvant **4**.

Afin de mieux identifier nos produits nous les avons également synthétisés par la voie classique [([17]), ([18]), ([19])]. Nous avons d'autre part comparé les spectres de RMN obtenus avec ceux de la littérature [([20]), ([21]), ([22])].

Les composés **6** et **7** ne pouvant être obtenus que par notre méthode, nous nous sommes assurés de leur structure par RMN :

Composé **6** : (solvant : $CDCl_3$)

$$\delta_{CH} = 2{,}1.10^{-6}, \quad \delta_{CH_3(3)} = 1{,}53.10^{-6}, \quad \delta_{CH_3(4)} = 0{,}8.10^{-6},$$
$$\delta_{CH_2N} = 1{,}9.10^{-6}, \quad \delta_{C_6H_5} = 7{,}2.10^{-6}.$$

Composé **7** : (solvant : C_6D_6)

$$\delta_{CH} = 1{,}77.10^{-6}, \quad \delta_{CH_3(3)} = 1{,}27.10^{-6}, \quad \delta_{CH_3(4)} = 0{,}77.10^{-6},$$
$$\delta_{CH_2N} = 4{,}35.10^{-6}, \quad \delta_{C_6H_5} = 7{,}17.10^{-6}.$$

Devant le faible rendement du composé **6** nous l'avons également identifié par spectrométrie de masse. On retrouve, comme dans toutes les aziridines, un pic de masse M-1 d'intensité supérieure au pic M et enfin les coupures caractéristiques en β par rapport à l'atome d'azote [23].

163 : M-39;

131 : 3 coupures en β, 43 + 15 + 15, $(CH_2CH_2CH_3) = 43$,

146 : 2 coupures en β, 45 + 15;

Coupures caractéristiques dues au phényle à 76 et 91.

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) M. MAKOSZA et B. SERAFINOWA, *Rosz. Chem.*, 39, 1965, p. 1223.
(2) J. DOCKS, *Synthesis*, 1973, p. 441.
(3) E. V. DEHMLOW, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 13, 1974, p. 70.
(4) W. L. JOLLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4958.
(5) G. TERSAC, S. BOILEAU et P. SIGWALT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2537.
(6) W. SCHLENK et J. HOLTZ, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 49, 1916, p. 603.
(7) H. NORMANT et T. H. CUVIGNY, *Organométal. Chem. Syn.*, 1, 1971, p. 223.
(8) M. RIVIÈRE, E. CAMPOS, M. T. MAURETTE et A. LATTES (à paraître).
(9) A. LOPEZ, *Doctorat de Spécialité*, n° 1560, Toulouse 1974.
(10) B. P. THILL, *U. S. Patent*, 3, 855, 217, décembre 1974 (*C.A.*, 82, 1975, 111931 s).
(11) G. L. CLOSS et S. J. BROIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6068.
(12) R. ADAMS et T. L. CAIRNS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2464.
(13) W. KRABBE et K. H. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 72, 1939, p. 381.
(14) L. DUHAMEL et J. Y. VALNOT, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 3167.
(15) N. DE KIMPE, R. VERHE, L. DE BUYCK et N. SCHAMP, *Synth. Comm.*, 1975, p. 269.
(16) A. B. LEVY et H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4067.
(17) R. C. ELDERFIELD et H. A. HAGEMAN, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 622.
(18) G. I. BRAZ, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 87, 1952, p. 747 (*C. A.* 48, 569).
(19) A. T. BOTTINI et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5203.
(20) S. J .BROIS, *Transactions of the New York Acad. of Sc.*, 31, 1969, p. 931 (série II).
(21) P. L. LEVINS et Z. B. PAPANASTASSIOU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 826.
(22) R. F. SEVERSON, J. T. RUDESILL, R. G. ZAYSKIE et J. G. POMONIS, *J. Chem. and Engin. Data*, 17, 1972, p. 392.
(23) J. CASSAN, M. DECOUZON, L. FERRERO et M. AZZARO, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 33.

Laboratoire
des Composés azotés polyfonctionnels,
E.R.A. n° 264,
Université Paul-Sabatier,
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétique de la décomposition de l'anilino-2 phényl-2 p-tolyl-1 éthyl phosphonate de diéthyle* (1 *RS*, 2 *RS*). Note (*) de M[me] **Jordanka Petrova** et M. **Marko Kirilov**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude cinétique de la décomposition de l'anilino-2 phényl-2 *p*-tolyl-1 éthyl phosphonate de diéthyle (1 RS, 2 RS) en présence d'amidure de sodium est étudiée dans le dioxanne. On établit que des trois réactions : métallation, rétrogradation et oléfination, cette dernière est la plus lente.

Nous avons récemment montré [(1), (2)] que la réaction du *p*-méthyl benzyl phosphonate de diéthyle avec la benzylidène aniline en présence d'amidure de sodium est de type Wittig-Horner; par analogie avec d'autres réactions réversibles de type aldolique [(3), (4)] l'étape de formation des produits d'addition est réversible (1). Dans notre cas cette étape est aussi stéréosélective (2). Ces résultats peuvent être comparés à diverses données de la littérature **5, 6, 7**.

Le but du présent travail est de confirmer par une étude cinétique le schéma précédemment proposé par nous (2) de décomposition du dérivé sodique **2** :

$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH(C_6H_4-CH_3\text{-}p)-CH(C_6H_5)-NHC_6H_5$ (**1**) $\xrightarrow[K_a]{NaNH_2}$ $(C_2H_5O)_2P(=O)-CH(C_6H_4-CH_3\text{-}p)-CH(C_6H_5)-N^{\ominus}C_6H_5\ Na^{\oplus}$ (**2**) **A**

$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH(C_6H_4-CH_3\text{-}p)-CH(C_6H_5)-N^{\ominus}C_6H_5\ Na^{\oplus}$ (**2**) $\underset{K_{-b}}{\overset{K_b}{\rightleftharpoons}}$ $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ (**3**) + $(C_2H_5O)_2P(=O)-C^{\ominus}H-C_6H_4-CH_3\text{-}p\ Na^{\oplus}$ (**4**) **B**

(**2**) $\xrightarrow{K_c}$ $C_6H_5CH{=}CHC_6H_4CH_{3\text{-}p}$ (**5**) + $(C_2H_5O)_2P(=O)N^{\ominus}C_6H_5\ Na^{\oplus}$ (**6**) **C**

Les expériences sont effectuées dans le dioxanne à 87° sous atmosphère d'azote dans un appareil muni d'un réfrigérant, d'un capillaire d'entrée d'azote et d'une sortie latérale pour prélever les échantillons. Les variations de concentration en benzylidène aniline **3** et en *trans* méthyl-4 stilbène **5** sont suivies à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » dans la région 350-400 nm. Dans le cas où $\lambda = 340$ nm on a vérifié l'additivité des adsorptions de **3** et de **5**, ce qui a permis de mesurer la somme des coefficients d'extinctions (ε_s) à 340 et 370 nm et de déterminer ε_3^{340} et ε_5^{340} d'après les formules

$$\varepsilon_3^{340} = \frac{ab\,\varepsilon_s^{370} - b\,\varepsilon_s^{340}}{a-b}, \qquad \varepsilon_5^{340} = \frac{a\,\varepsilon_s^{340} - ab\,\varepsilon_s^{370}}{a-b},$$

a et *b* sont des coefficients expérimentaux.

Nous avons préalablement établi que dans nos conditions, à l'exception de la décomposition de **2**, aucune autre réaction n'a lieu.

La métallation est réalisée avec un excès d'amidure (2,5 à 5 équiv. de $NaNH_2$ pour 1 équiv. de **1**). En étudiant la vitesse de formation de **3** et **5** en fonction de la vitesse d'agitation (à l'aide du courant d'azote) nous avons trouvé (*fig.* 1) que pour une vitesse du courant d'azote de 0,8-0,9 l/h la métallation est contrôlée par la cinétique de la réaction elle-même, alors que pour des vitesses inférieures ce sont les facteurs de diffusion qui la contrôlent. Elle se réalise soit en phase hétérogène à la surface de l'amidure, soit en phase homogène après un stade hétérogène de passage en solution de l'amidure. Elle doit suivre

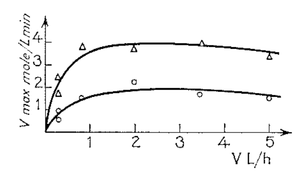


Fig. 1. — Relation entre la vitesse maximale de formation de [**3**]-△-△ et [**5**]-○-○- et la vitesse d'agitation.

le deuxième mécanisme dont les preuves sont : l'absence d'une relation entre la variation de la surface de l'amidure, la vitesse de métallation et sa solubilité dans le dioxanne à 80° (21 mg/100 ml ou 0,27 mol/mol de produit d'addition; $[1]_0 = 2.10^{-2}$ mol/l, 15 ml de dioxanne) ainsi que l'existence d'une relation entre la vitesse de métallation et la concentration initiale de **1**, $[1]_0$. On en conclut qu'avec une bonne agitation la concentration en amidure demeure constante; elle est suffisante pour que la métallation se comporte comme une réaction pseudomonomoléculaire. Son évolution est suivie en titrant l'ammoniac formé par HCl 0,1 N. Le traitement des données de l'expérience fournit une relation linéaire entre Log $[\mathbf{1}]_0/[\mathbf{1}]$ et le temps d'où l'on tire la constante de vitesse K_a :

$$K_a = \frac{2,3}{t}\operatorname{Log}\frac{[1]_0}{[\mathbf{1}]} = 8,6.10^{-3}\,\text{mn}^{-1}.$$

La quantité totale d'ammoniac formé est d'environ une mole (93 %) pour une mole de réactif. Malgré l'excès de $NaNH_2$ seul un hydrogène est substituable dans **1**.

Les résultats sont matérialisés sur la figure 3 ($[1]_0 = 1,99.10^{-2}$ mol/l; $t = 87$°C, vitesse du courant d'azote 1,2 l/h, $[NaNH_2]_0 = 0,91.10^{-1}$ mol/l). On constate que l'équilibre est atteint pour une concentration de **3** égale à $5,3.10^{-3}$ mol/l, ce qui montre que la formation de **5** s'effectue bien uniquement lors de l'oléfination de **2**.

Sur la base du schéma de décomposition de **1** comportant des réactions consécutives et parallèles, on a pu établir le système d'équations différentielles suivant :

(I) $$\frac{d[\mathbf{2}]}{dt} = K_a[\mathbf{1}]+K_{-b}[3]^2-(K_b+K_c)[\mathbf{2}],$$

(II) $$\frac{d[\mathbf{5}]}{dt} = K_c[\mathbf{2}],$$

(III) $$\frac{d[3]}{dt} = K_b[\mathbf{2}]-K_{-b}[3]^2.$$

Lorsque la concentration en **3** devient stationnaire :

$$\frac{d[3]}{dt} = 0; \qquad K_b[2]^* = K_{-b}[3]^2; \qquad [2]^* = \frac{K_{-b}}{K_b}[3]^2,$$

(IV) $$\frac{K_b}{K_{-b}} = K = \frac{[3]^2}{[2]^*};$$

$[2]^*$ concentration en produit métallé à l'équilibre; K constante d'équilibre de l'étape B.

La concentration momentanée de **2** est donnée par

$$[\mathbf{1}]_0 = [\mathbf{1}]+[\mathbf{2}]+[\mathbf{3}]+[\mathbf{5}].$$

La figure 3 montre que [**2**] atteint une valeur constante $[\mathbf{2}]^{**}$ qui change peu ensuite avec le temps.

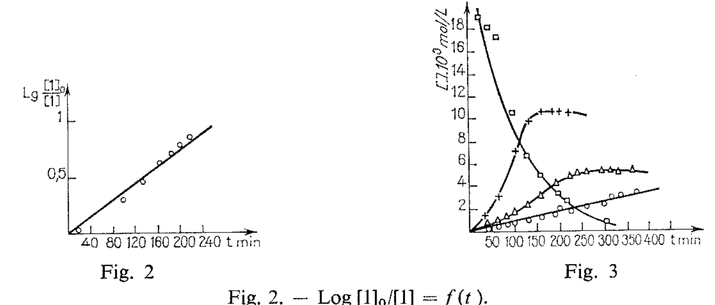


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Log $[1]_0/[1] = f(t)$.

Fig. 3. — Variation de la concentration de **1**-□-□-, **5**-○-○-, **3**-△-△- et **2**-×-×- avec le temps.

On a donc

(V) $$\frac{d[2]^{**}}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad K_a[\mathbf{1}]^{**}+K_{-b}[3]^2-(K_b+K_c)[2]^{**} = 0,$$

$$[2]^{**} = \frac{K_a[\mathbf{1}]^{**}+K_{-b}[3]^{**2}}{K_b+K_c}.$$

On constate également qu'au moment de l'équilibre entre **2**, **3** et **5** pratiquement tout le produit d'addition est métallé (93 %). On en déduit K_c de l'équation (II).

L'étude de la variation de [**5**] avec le temps montre l'existence d'une relation linéaire Log [**2**] $= f(t)$ qui prouve l'exactitude du mode de calcul de K_c :

$$K_c = \frac{2{,}3}{t}\,\text{Log}\,\frac{[2]^{**}}{[2]} = 1{,}0.10^{-3}\,\text{mn}^{-1}; \qquad K = \frac{K_b}{K_{-b}} = \frac{[3]^2}{[2]} = 2{,}7.10^{-3}\,\text{mol/l}.$$

A partir des équations (I), (II) et (IV), en utilisant K_a et K_c trouvés expérimentalement et la relation K_b/K_{-b} on peut déterminer K_b et K_{-b} :

$$K_b = 3{,}9.10^{-3}\,\text{mn}^{-1}, \qquad K_{-b} = 1{,}5\,\text{l/mole.mn},$$

$$V_a = K_a[\mathbf{1}]_0 = 1{,}7.10^{-4}\,\text{mole/l.mn}.$$

Les vitesses V_b^*, V_{-b}^* et V_c^* au moment de l'équilibre sont

$$V_b^* = 4,1.10^{-5} \text{ mole/l.mn}; \qquad V_{-b}^* = 4,1.10^{-5} \text{ mole/l.mn},$$

$$V_c^* = 1,1.10^{-5} \text{ mole/l.mn}.$$

La comparaison de la vitesse initiale de métallation V_a à V_b^*, V_{-b}^*, V_c^* nous permet d'écrire $V_a > V_b^*$ et $V_a > V_c^*$, c'est-à-dire que la métallation de **1** n'est pas une étape déterminant la vitesse; d'autre part, $V_{-b}^* > V_c^*$ signifie que l'oléfination est l'étape la plus lente.

Le Dr S. Ivanov nous a fait part de ses précieux conseils et M[me] S. Kharisanova nous a apporté sa collaboration technique.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) M. Kirilov et J. Petrova, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 1047.
(2) M. Kirilov et J. Petrova, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2129.
(3) D. Danion et R. Carrie, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 48.
(4) E. Simova et B. Kurtev, *Communications of the Departement of Chemistry* (*Bulg. Acad. Sci.*, 3, 1970, p. 349).
(5) G. Lefebvre et J. Seyden-Penne, *Chem. Communications*, 1970, p. 1308; B. Deschamps, G. Lefebvre et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4209.
(6) E. J. Corey et G. T. Kwiatowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5652-5654.
(7) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2349.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Chimie,
Université de Sofia,
1, *boulevard A.-Ivanov,*
Sofia, 26,
République populaire de Bulgarie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le diphényl-2.5 thiophène dicarboxaldéhyde-3.4 et quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Martial Peyrot**, **Daniel Villessot** et **Yves Lepage**, présentée par M. Léon Velluz.

L'oxydation par le diméthylsulfoxyde du diphényl-2.5 dibromométhyl-3.4 thiophène conduit dans un premier temps à l'aldéhyde alcool qui peut être oxydé à son tour en o.dialdéhyde. Ce composé a permis d'une part la synthèse de la diphényl-5.7 thiéno (3.4-*d*) pyridazine et d'autre part l'accès à des quinones naphto (2.3-*c*) et anthra (2.3-*c*) thiophéniques nouvelles.

La condensation en milieu acide de divers ortho dialdéhydes avec des paradiphénols ou avec leurs isomères dicétoniques ([1]) permet d'accéder facilement à des quinones variées. Afin de tenter une généralisation de la méthode, nous avons été amenés à faire la synthèse du diphényl-2.5 thiophène dicarboxaldéhyde-3.4 **6**. La méthode envisagée a été l'oxydation par le bioxyde de manganèse activé du diol correspondant **9** puisqu'elle avait donné de bons résultats en série furannique ([2]). Dans le but d'obtenir le diol **9**, nous avons préparé le thiophène diméthylé **2** par action du soufre sur le diméthyl-2.3 diphényl-1.4 butadiène **1**. Ce thiophène **2** conduit (par action de N-bromosuccinimide) au dérivé dibromé **3**, lequel, par l'acétate de sodium fournit le diester **4** que l'on pouvait considérer comme un bon précurseur du diol **9**. En fait, les divers essais d'hydrogénolyse ou de saponification du diacétate **4** n'ont pas conduit au diol **9**. Devant cet échec, nous avons essayé la méthode préconisée par Kornblum et coll. ([3]) pour synthétiser les mono-aldéhydes à savoir, l'action du diméthylsulfoxyde sur un dérivé bromé, en présence de bicarbonate de sodium. Dans ces conditions, le dérivé dibromé **3** a été oxydé en l'aldéhyde alcool **5** [RMN (10) : doublet 4,1 et $4,25.10^{-6}$ (1 proton); doublet 4,6 et $4,75.10^{-6}$ (2 protons); singulet $7,5.10^{-6}$ (10 protons) et singulet à $9,9.10^{-6}$ (1 proton)]; ce dernier, **5**, a pu être oxydé à son tour par le bioxyde de manganèse en dialdéhyde **6**.

TABLEAU

N° du composé	Formule brute ([8])	F_{inst} (°C)	Spectre infrarouge (cm^{-1}) ([9])	Spectre ultraviolet-visible ([9]) λ_{max} nm	(log ε)
2	$C_{18}H_{16}S$	160 (C_6H_6)	–	305	(4,3)
3	$C_{18}H_{14}SBr_2$	112 (acétone)	–	296	(4,2)
4	$C_{22}H_{20}O_4S$	96 (EtOH)	CO : 1 745	295	(4,0)
5	$C_{18}H_{14}O_2S$	145 (acétone)	OH : 3 300 CO : 1 680	261 310 (inf.)	(4,34) (3,95)
6	$C_{18}H_{12}O_2S$	114 (acétone)	CO : 1 660-1 690	311	(4,0)
7	$C_{18}H_{12}N_2S$	178 (acétone)	–	388	(4,0)
8	$C_{18}H_{12}O_2S$	146 (acétone)	CO : 1 775-1 760	350	(4,25)
9	$C_{18}H_{16}O_2S$	136 (EtOH)	OH : 3 380-3 300	295	(4,2)
10	$C_{26}H_{18}O_2S$	292 (AcOH)	CO : 1 665-1 655	445 490 (inf.)	(3,97) (3,80)
11	$C_{28}H_{16}O_2S$	300 (DMF)	CO : 1 675-1 665	277 319 460	(4,63) (4,65) (4,13)

Ce dernier composé a bien les propriétés attendues : il réagit notamment avec l'hydrazine pour former la diphényl-5.7 thiéno (3.4-*d*) pyridazine **7** dont le spectre ultraviolet-visible est très proche de celui du diphényl-1.3 isobenzothiophène ([4]). De plus, ce dialdéhyde **6** se condense en milieu acide (acide *p*-toluène sulfonique dans l'acide acétique) avec différents *p*-diphénols pour conduire à diverses quinones. Ainsi, avec la diméthyl-2.3 hydroquinone et la naphtohydroquinone-1.4, il se forme respectivement la naphto (2.3-*c*) thiophène quinone **10** et la diphényl anthra (2.3-*c*) thiophène quinone **11**.

La structure de ces composés **10** et **11**, avec système isobenzothiophénique, est en accord avec leurs propriétés spectrales et chimiques. Ainsi, les propriétés de la quinone **10** sont voisines de son analogue furannique non méthylé ([6]) synthétisé par une autre méthode; les caractères du composé **11** sont à rapprocher de ceux d'autres quinones de type voisin en cours d'études ([7]).

D'autre part, l'aldéhyde alcool **5** a pu être réduit ($LiAlH_4$) en diol **9** [RMN : singulet $2,9.10^{-6}$ (2 protons); singulet $4,7.10^{-6}$ (4 protons); singulet $7,5.10^{-6}$ (10 protons)]. Ce dernier composé peut être oxydé (bioxyde de manganèse activé) en un mélange de dialdéhyde **6** et de lactone **8**. Ces résultats sont à rapprocher de ceux rapportés par Weygand ([5]) lors d'une étude sur l'oxydation d'orthodiols voisins par l'anhydride sélénieux. Signalons à ce propos que le dialdéhyde **6** se transforme facilement en lactone **8**, notamment au cours des chromatographies.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) M. Peyrot et Y. Lepage, *Bull. Soc, chim. Fr.*, 1973, p. 2856.

(2) A. Verine et Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1154.

(3) N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand et W. M. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6562; N. Kornblum, W. J. Jones et G. J. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4113.

(4) Ch. Dufraisse et D. Daniel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1937, p. 2063.

(5) F. Weygand, K. G. Kinkel et D. Tietjen, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 394.

(6) Y. Lepage et D. Villessot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1466.

(7) D. Villessot, (travaux en cours).

(8) Les analyses ont été réalisées par M. Dorme (Université de Paris VI), M. Leger (Laboratoires R. Bellon) et le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

(9) Les spectres infrarouge (KBr) et ultraviolet-visible (CH_2Cl_2) sont enregistrés sur appareils « Perkin Elmer » 137 et 337 ultraviolet.

(10) Les spectres de RMN ($CDCl_3$) sont dus à Mme Grenier (Université de Pau).

U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique A,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'α-aminonitriles en milieu organique. Mise en évidence de certains paramètres intervenant dans la synthèse de (cyano-1-t-butyl-4 cyclohexyl) pipéridines.* Note (*) de MM. **Patrice Dessapt**, **Patrick Geneste** et **Jean-Marc Kamenka**, transmise par M. Max Mousseron.

Au cours de la synthèse d'α-aminonitriles dérivant de chaque isomère des cyano-1-*t*-butyl-4 cyclohexanols, la perte de stéréochimie peut être due, en dehors du mécanisme réactionnel lui-même, au prééquilibre entre les cyanhydrines et la cétone, à l'isomérisation thermique des α-aminonitriles finaux ou à leur isomérisation chimique en présence d'un équivalent d'eau.

L'étude des α-aminonitriles trouve l'une de ses justifications dans le fait que ces composés sont des α-aminoacides potentiels. Nous nous sommes donc intéressés à la possibilité d'orienter leur synthèse de façon stéréospécifique.

Dans un premier temps, après avoir fait le choix d'un mode de préparation et d'un modèle chimique, nous avons cherché à mettre en évidence les différents paramètres susceptibles d'influencer la stéréochimie de la réaction au niveau des produits initiaux et des produits finaux.

1. Choix du mode de synthèse et du modèle. — La réaction choisie avait déjà été étudiée par Mousseron et Kamenka [(1) et (2)]. Il s'agit d'une variante de la réaction de Strecker (3) en milieu non aqueux. Elle se déroule en trois étapes (*fig.*).

Le modèle choisi pour permettre une étude de la stéréochimie des produits est constitué par le couple *t*-butyl-4 cyclohexanone et pipéridine qui présente l'avantage de conduire à des conformations figées de composés stables, assez faciles à purifier et à identifier notamment par RMN.

Les deux premières étapes de la réaction permettent d'isoler les deux cyanhydrines et les deux acétates avec d'excellents rendements en composés stériquement définis. La troisième étape entraîne globalement la perte de la stéréochimie puisque, quel que soit l'acétate mis en réaction à 80°, on isole un mélange 70/30 en faveur de l'isomère thermodynamique 5.

II. Étude du passage acétate de cyanhydrine-α-aminonitrile. — Cette étape, suivie en chromatographie gazeuse et en RMN, est en fait constituée d'une suite de réactions consécutives. La première est une aminolyse d'ester [4], par la pipéridine, qui conserve en principe la stéréochimie des cyanhydrines libérées et forme de l'acétylpipéridine dans le milieu. Ce dernier composé ne paraît jouer qu'un rôle de solvant, on peut par exemple lui substituer le diméthylacétamide ou le diméthylformamide et obtenir les α-aminonitriles à partir des cyanhydrines directement. De ce fait pour éliminer un éventuel effet de solvant, nous avons limité la réaction en faisant réagir directement les cyanhydrines 1 et 2 avec la pipéridine et étudié l'étape initiale et l'étape finale de cette synthèse simplifiée.

III. Comportement des cyanhydrines 1 et 2 en milieu pipéridinique. — Les résultats de cette étude sont indiqués dans le tableau I dans lequel les opérations sont menées à 25°C de façon à ralentir l'attaque de la pipéridine.

Tableau I

T (°C)	Cyanhydrine	Pipéridine / Cyanhydrine	Temps (h)	1	2	Cétone
25..........	1	20/1	1	90	10	Traces
			20	75	10	15
25..........	2	20/1	1	60	40	Traces
			3,5	70	20	10

Le tableau I montre qu'avant toute attaque, il y a établissement d'un prééquilibre (lentement à 25°C) entre les cyanhydrines et la cétone, plus ou moins rapidement atteint selon la stabilité de la cyanhydrine de départ. L'un ou plusieurs des composants de l'équilibre peut donc être le substrat sur lequel réagit la pipéridine. Il y a donc une possibilité de perte de stéréochimie dès le début de la réaction.

IV. Comportement des α-aminonitriles dans la pipéridine. — 1° *Épimérisation thermique.* — Le chauffage de l'un ou l'autre des α-aminonitriles 5 et 6 dans la pipéridine conduit à une équilibration des isomères plus ou moins rapide selon la température (tableau II). A 25°C l'épimérisation est très lente et permet de considérer que 5 et 6 sont stables. L'isomérisation peut être obtenue également par chauffage dans des solvants neutres ou basiques comme les xylènes ou l'acétylpipéridine. Cela paraît confirmer un mécanisme purement thermique.

Tableau II

T (°C)	Produit	(H_2O) / (produit)	% de 5 (*)	% de 6 (*)	Temps (h)
45...........	6	0	30	70	150
	5	0	90	10	150
	6	1	70	30	72
	5	1	80	20	72
80...........	6	0	30	70	6
	5	0	85	15	6
	6	1	75	25	6
	6	1	80	20	6

La précision des pourcentages (*) obtenus par intégration RMN est comprise entre 5 et 10 %.

Une faible proportion de cétone a été observée dans le milieu; cétone provenant soit du sel d'imonium intermédiaire dans l'épimérisation (5) soit d'un autre produit de décomposition, les uns et les autres indiscernables en CPV ou RMN.

2° *Epimérisation chimique.* — La réaction globale de synthèse implique la présence d'un équivalent d'eau dans le milieu réactionnel une fois les α-aminonitriles formés.

Le tableau II montre que l'eau peut participer à l'isomérisation des α-aminonitriles finaux.

L'eau intervient en accélérant considérablement l'équilibration de 5 et 6 et en produisant une certaine proportion de cétone provenant vraisemblablement de l'hydratation du sel d'imonium, intermédiaire probable de l'épimérisation ([5]).

Il en résulte une perte de stéréochimie des produits finaux, soit par action thermique, soit par action de l'eau de la réaction. Ce dernier point peut notamment expliquer qu'en milieu aqueux on ne détecte que l'isomère thermodynamique ([6]).

V. Conclusion. — Cette étude montre qu'avant de pouvoir rechercher un mécanisme dans cette réaction et par conséquent une orientation stéréochimique, il est nécessaire de tenir compte des effets mis en évidence : prééquilibre des cyanhydrines, effet de la température et de l'eau sur les produits finaux. D'ores et déjà, nous avons pu constater qu'en opérant à 25°C en présence d'un déshydratant, la réaction est considérablement accélérée et fournit de façon majoritaire l'isomère 6 thermodynamiquement défavorisé.

Partie expérimentale. — Les composés ont été obtenus selon des méthodes connues [([2]), ([7])].

Les études RMN ont été menées sur un appareil « Varian » A 60 (60 MHz) en utilisant comme solvant, soit $CDCl_3$, soit la pipéridine elle-même avec le TMS comme référence interne.

Les études en chromatographie gazeuse ont été effectuées sur « Girdel » 3000 ou « Varian » 1200. Les colonnes utilisées sont F.F.A.P. 15 % (acétates, cétone, acétyl pipéridine) et O.V. 17,3 % (cétone, aminonitriles).

(*) Séance du 26 janvier 1976.

([1]) J. M. Kamenka, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1620.

([2]) M. Mousseron, J. M. Kamenka et M. R. Darvich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 208.

([3]) A. Strecker, *Ann.* 75, 1850, p. 28. F. Tiemann et L. Friedlander, *Ber.*, 14, 1881, p. 1970, F. Knoevenagel et E. Mercklin, *Ber.*, 37, 1904, p. 4089. H. Biltz et K. Slotta, *J. Prakt. chem.*, 1926, p. 113, 241, 249. T. D. Stewart et C. Li, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2782.

([4]) A. C. Satterwait et W. P. Jecnks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 7018.

([5]) J. Taillades et A. Commeyras, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 127.

([6]) J. Alleon-Aimi, D. Cabaret, J. P. Mazaleyrat et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4235.

([7]) V. H. Maddox et E. F. Godefroi, U.S.3192219, 29 juin 1965, (C.A., 63, 1965, 9921 f).

Laboratoire de Chimie organique
physique appliquée,
École nationale supérieure de Chimie,
de Montpellier,
8, *rue École Normale,*
34075 *Montpellier Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre d'absorption infrarouge du « Green Rust II »*.

Note (*) de MM. **Jacquy Detournay, Mehdi Ghodsi** et **René Derie**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le Green Rust II est le composé intermédiaire d'oxydation par aération de gel d'hydroxyde de fer (II) en présence d'un excès de $FeSO_4$ en solution. La stœchiométrie du GR II correspond à $4\,Fe(OH)_2\ 2\,Fe(OH)_3\ FeSO_4\ x\,H_2O$. L'étude par spectrométrie d'infrarouge a permis de confirmer la nature sulfatée du GR II par la mise en évidence des bandes d'absorption caractéristiques de SO_4^{--} à 1100, 1020, 750 et 620 cm^{-1}.

L'oxydation, par aération, de gel d'hydroxyde de fer (II) en milieu sulfate et en présence d'un excès de Fe^{2+} en solution conduit à la formation du sesquioxyde de fer (III) mono-

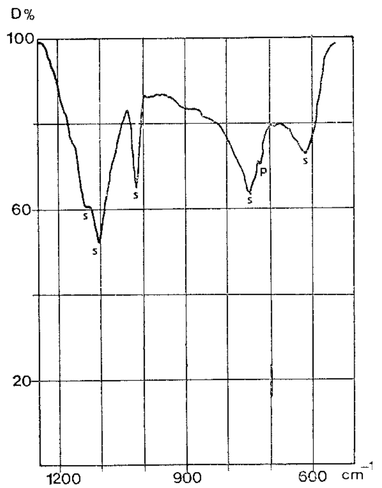


Fig. 1. — Spectre infrarouge du green rust II.
P : bande d'absorption du liant (paraffine).
S : bandes d'absorption de SO_4^{2-}.

hydraté (FeOOH) [(1), (2)]. A la température ambiante, la réaction se déroule en deux étapes. La première correspond à la formation d'un composé intermédiaire, instable à l'air, le green rust (II) (3).

Nous avons établi la stœchiométrie du GR II de façon indirecte, par des analyses précises et répétées de la phase aqueuse au cours de l'oxydation; la composition est remarquablement constante quelles que soient les conditions expérimentales et répond à $4\,Fe(OH)_2\ 2\,Fe(OH)_3 FeSO_4\ x\,H_2O$.

L'étude par spectrométrie infrarouge qui fait l'objet de la présente Note permet de confirmer l'existence de liaisons sulfate dans le GR II. On sait que les fréquences de vibration de SO_4^{2-}, dont la structure tétraèdrique de type XY_4 possède la symétrie T_d,

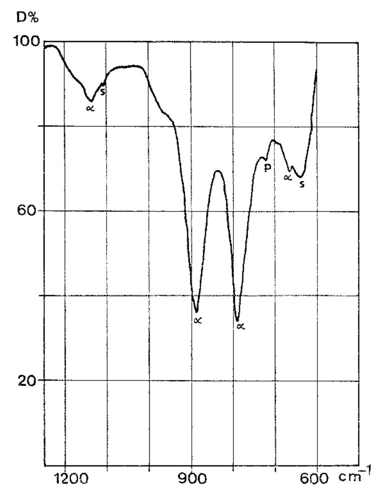


Fig. 2. — Spectre infrarouge de la goethite.
P : bande d'absorption du liant (paraffine).
S : bandes d'absorption de SO_4^{2-}.
α : bandes d'absorption de α FeOOH.

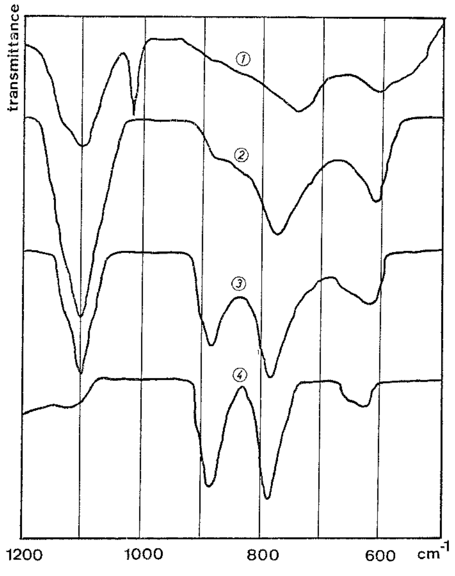


Fig. 3. — Évolution du spectre infrarouge du précipité en fonction du degré d'oxydation du fer.
1 : 20 % d'oxydation. 2 : 30 % d'oxydation. 3 : 60 % d'oxydation. 4 : 100 % d'oxydation.

sont parfaitement spécifiques ([5]). Cette molécule possède des bandes d'adsorption dans les régions de 1 040 à 1 210, 960 à 1 030 et 570 à 750 cm^{-1} [([6]), ([7])].

Nos travaux antérieurs [([4]), ([8])] ont permis d'isoler le GR II sur la base des mesures de potentiels d'électrodes et de pH de la solution.

Afin d'empêcher toute évolution du GR II pendant la préparation des échantillons, nous nous sommes contentés d'un lavage rapide et nous avons fait usage d'un liant

organique (paraffine), comme l'a suggéré Misawa [9]. Le même traitement a été appliqué au produit final d'oxydation, la goethite (α FeOOH). Précisons que le lavage se fait à deux reprises à l'eau distillée désaérée, sous atmosphère contrôlée.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les spectres du GR II et de la goethite dans la région de 1 250 à 500 cm^{-1}. Le spectre du GR II met clairement en évidence les bandes d'absorption du sulfate, bien que dans la goethite par manque de lavage on constate encore une faible quantité de sulfate adsorbé.

Afin de connaître la nature du sulfate dans le GR II (liaison chimique ou simple adsorption), nous avons suivi l'évolution du spectre infrarouge du précipité aux différents stades d'oxydation (*fig.* 3). On observe que les bandes d'absorption de SO_4^{2-} sont d'intensité maximale au moment de la formation complète du GR II (état d'oxydation du fer 2,28).

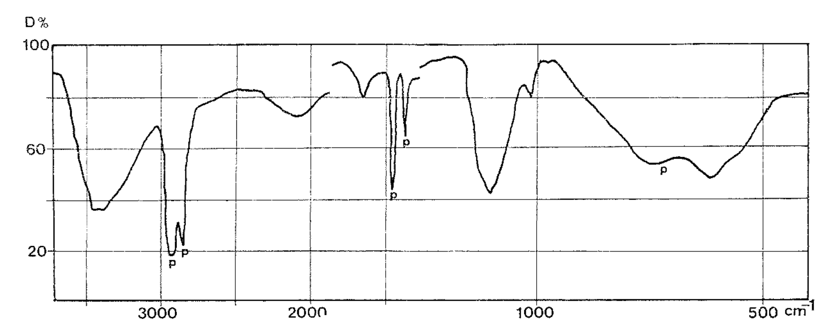


Fig. 4. — Spectre infrarouge du green rust II (3 750 à 400 cm^{-1})
P : bandes d'absorption du liant organique.

Ensuite, l'intensité diminue pour devenir très faible lors de la formation du produit final d'oxydation. Ce dernier, lavé suffisamment, ne présente plus aucune trace de sulfate.

Le spectre complet du GR II entre 3 750 et 400 cm^{-1} est reproduit sur la figure 4. En plus des bandes d'absorption du sulfate, on observe deux bandes d'absorption à 3 400 et 2 100 cm^{-1} liées aux vibrations « streching » des OH dans l'eau et des groupes hydroxyles [6]. L'eau d'hydratation ainsi que l'eau résiduelle se distinguent par la présence d'un bending H—O—H donnant une bande d'absorption dans la région de 1 600 à 1 650 cm^{-1} [6].

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) R. Derie et M. Ghodsi, *Ind. Chim. Belg.*, 37, 1972, p. 731.
(2) J. Detournay, *Thèse de Doctorat*, Université libre de Bruxelles, 1975.
(3) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta et A. L. Mackay, *Clay Minerals Bulletin*, 4, 1959, p. 15.
(4) J. Detournay, M. Ghodsi et R. Derie, *Ind. Chim. Belg.*, 39, 1974, p. 695.
(5) A. Landolt et C. Bornstein, *Physikalisch-Chemische tabellen*, 2, 1951.
(6) A. Nyqist et O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, 1971.
(7) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1962.
(8) J. Detournay, L. de Miranda, R. Derie et M. Ghodsi, *Corrosion Science*, 15, 1975, p. 279.
(9) T. Misawa, W. Suetaka et S. Shimodaira, *Bull. Chim. Soc. Jap.*, 4e, 1969, p. 3339.
(10) H. Moenke, *Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, *Komission für spektroskopie*, Akademie-Verlag-Berlin, 1962.

Service de Chimie industrielle
et de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences appliquées de Bruxelles,
Belgique.

PHOTOCHIMIE. — *Transformations photochimiques de pigments biliaires des séries IX γ et IX δ*. Note (*) de Mlle **Michèle Choussy** et M. **Michel Barbier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les réarrangements de la biliverdine IX γ [ptérobiline (I)] en néobiliverdine IX γ [phorcabiline (II)] et de la biliverdine IX δ (III) en néobiliverdine IX δ (IV), d'abord observés dans des réactions thermiques, ont également lieu par voie photochimique. La relation ci-après, entre les trois pigments biliaires bleu-vert des Lépidoptères est établie :

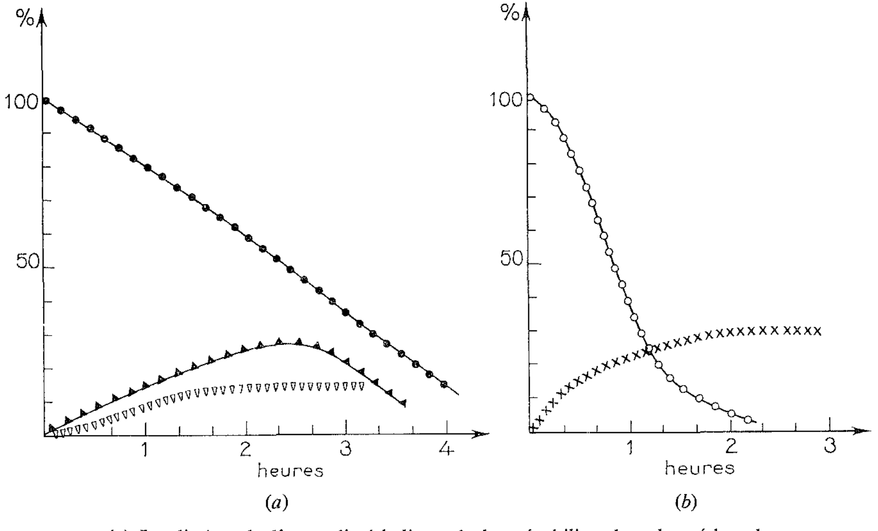
ptérobiline $\xrightarrow{h\nu}$ phorcabiline $\xrightarrow{h\nu}$ sarpédobiline.

Des communications précédentes sur les pigments biliaires bleu-vert des Lépidoptères ont décrit l'isolement de trois composés tétrapyrroliques de la série IX γ : la ptérobiline (I) [(1), (2), (3)], la phorcabiline (II) [(3) à (6)] et la sarpédobiline [(3), (4), (5)]. Les trois pigments sont présents ensemble dans quelques espèces et une relation de biosynthèse entre (I) et (II) a été établie (7). (II) peut être obtenu *in vitro* par réarrangement thermique de (I). Une réaction semblable, effectuée sur la biliverdine IX δ (III), fournit la néobiliverdine IX δ correspondante (IV); [pour la terminologie *voir* (6)]. Le présent travail concerne des transformations photochimiques observées avec les biliverdines IX γ et IX δ. Dans ce domaine, seule la photooxygénation de la biliverdine IX α a été décrite [(8), (9)] alors que des photoisomérisations, photoadditions et photooxydations de la bilirubine ont fait l'objet de recherches plus étendues (10).

(I) Ester diméthylique de la ptérobiline (γ_1); (II) Ester diméthylique de la phorcabiline (γ_4); (III) Ester diméthylique de la biliverdine δ (δ_1); (IV) Ester diméthylique de la néobiliverdine δ (δ_4).

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — Les solutions de pigments (généralement dans le méthanol) sont irradiées par deux lampes «Philips» de 300 W placées symétriquement à 8 cm. Tous les essais ont été réalisés sur les esters méthyliques. Les biliverdines ont été obtenues par oxydation de l'hémine ([11]). La phorcabiline et la sarpédobiline sont extraites d'ailes de Lépidoptères ([7]). L'analyse et la purification des produits formés sont effectuées par chromatographie sur couche mince (CCM) de SiO_2 (benzène-éther de pétrole-méthanol 9 : 5 : 3). La présence des imides est révélée par Cl_2/benzidine ([12]) et celle des propentdyopents par le dithionite/NaOH. Tous les pigments sont dosés par spectrophotométrie en utilisant le coefficient d'extinction $\varepsilon = 15\,000$ de la biliverdine (en fait, les ε des pigments formés semblent être supérieurs à cette valeur, ce qui explique des rendements > 100 %). Les identifications reposent sur les R_f en CCM, les spectres d'absorption ([4]) et l'étude des divers produits des oxydations chromiques [([12], ([4]), ([6])].

RÉSULTATS. — *Irradiation des quatre biliverdines* IX. — En présence d'un sensibilisateur extérieur (rose bengale mole/mole) les quatre biliverdines : IX α, β, γ et δ sont rapidement photooxydées et dégradées; la formation de propentdyopents et d'imides est constatée



(*a*) (*b*)

(*a*) Irradiation de l'ester diméthylique de la ptérobiline dans le méthanol.
—●—●—●—●— pterobiline γ_1; —▲—▲—▲—▲— $\gamma_3 + \gamma_4$;
—▽—▽—▽—▽— $\gamma_6 + \gamma_{6'} + \gamma_7 + \gamma_{7'}$.

(*b*) Irradiation de l'ester diméthylique de la phorcabiline dans le méthanol.
—○—○—○—○— phorcabiline γ_4; —×—×—×—×— sarpédobiline $\gamma_6 + \gamma_7$.

comme cela avait été décrit pour la biliverdine IX α [([8]), ([9])]. En absence de sensibilisateur exogène, les biliverdines α et β sont relativement stables dans le méthanol, alors que les biliverdines γ et δ se transforment facilement en d'autres pigments bleus.

Photoréactivité des pigments biliaires IX δ. — L'irradiation de l'ester diméthylique de la biliverdine IX δ (δ_1) conduit à trois dérivés bleus parmi lesquels la néobiliverdine δ (IV) : (δ_4) (tableau). Les produits δ_2, δ_3, δ_4 isolés sont relativement stables à l'irradiation; aucun d'eux ne peut être considéré comme intermédiaire dans la formation des autres.

Photoréactivité des pigments IX γ. — L'irradiation de l'ester de la biliverdine IX γ (γ_1) dans le méthanol, fournit un mélange de pigments bleus nouveaux (tableau) : les pigments γ_2, γ_3 et γ_4 sont les homologues en série γ de δ_2, δ_3 et δ_4; γ_4 est l'ester de phorcabiline (II) et γ_6 celui de la sarpédobiline. L'irradiation de γ_2, γ_3 et γ_4 montre l'instabilité

TABLEAU

Transformations photochimiques des esters de biliverdines IX δ *et* γ

Pigments irradiés	Biliverdine IX δ				Biliverdine IX γ						
Pigments isolés après irradiation	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	$\gamma_6+\gamma_{6'}$	$\gamma_7+\gamma_{7'}$
R_f en CCM (SiO_2) dans benzène/éther de pétrole/méthanol 9 : 5 : 3	0,82	0,70	0,40	0,33	0,83	0,70	0,41	0,34	0,25	0,18	0,15
λ_{max} dans le méthanol (nm)	650	550	580	560	650	550	580	560	600	600	600
Composition en pigments (%) (*) après 2 h d'irradiation dans :											
MeOH	67	2	18	4	60	3	16	7	–	14	
BuOH	52	9	10	44	–	–	–	–	–	–	
DMSO	19	14	31	72	4	14	27	122	–	0	
Benzène	85	0	0	0	85	0	0	0	0	0	
$HCCl_3$	–	0	0	0	–	0	0	0	0	0	
Irradiation dans le méthanol de		δ_2	δ_3	δ_4		γ_2	γ_3	γ_4		γ_6	γ_7
Pigment recouvré (%) (*) après 1 h		85	80	80		30	30	30		70	80
Nouveaux pigments formés		0	0	0		γ_5 25	$\gamma_{6'}+\gamma_{7'}$ 30	$\gamma_6+\gamma_7$ 22		0	0

— : Pigment observé mais non dosé.
0 : Pigment non détecté.
(*) Les pourcentages sont calculés par rapport à la DO de la solution témoin après CCM.

de ces pigments contrairement à ceux de la série δ : γ_2 est transformé en γ_5, la phorcabiline γ_4 en sarpédobiline γ_6 et en γ_7 (pigment aux propriétés très voisines de γ_6); de même, γ_3 forme $\gamma_{6'}$ et $\gamma_{7'}$. La figure *a* rend compte de la cinétique de la transformation de la ptérobiline dans le méthanol et la figure *b* de celle de la phorcabiline.

CONCLUSION. — L'irradiation des biliverdines IX γ et δ conduit à la formation de nouveaux pigments bleus parmi lesquels les néobiliverdines γ et δ respectivement. Une relation photochimique lie les trois pigments biliaires que nous avons isolés des Lépidoptères :

$$\text{ptérobiline} \xrightarrow{h\nu} \text{phorcabiline} \xrightarrow{h\nu} \text{sarpédobiline}$$

La transformation *in vitro* est sensible aux conditions de solvant; la conversion des biliverdines IX γ ou δ en dérivés correspondants 2, 3 et 4, presque complète après 2 h dans le DMSO, est beaucoup plus lente dans le butanol et le méthanol (tableau); aucune transformation n'est observée dans le benzène, la pyridine ou le chloroforme. L'isomérisation de la phorcabiline γ_4 en γ_6 et γ_7 a lieu dans les solvants hydroxylés mais ne se produit pas dans le DMSO, le benzène ou le chloroforme.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) H. WIELAND et A. TARTTER, *Liebigs Ann. Chem.*, 545, 1940, p. 197-209.
(2) W. RUDIGER, W. KLOSE, M. VUILLAUME et M. BARBIER, *Experientia*, 24, 1968, p. 1000.
(3) M. VUILLAUME, M. CHOUSSY et M. BARBIER, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 95, 1970, p. 19-28.
(4) M. CHOUSSY, M. BARBIER, W. RUDIGER et W. KLOSE, *Comp. Biochem. Physiol.*, 44 B, 1973, p. 47-52.
(5) M. CHOUSSY et M. BARBIER, *Biochem. systematics*, 1, 1973, p. 199-201.
(6) M. CHOUSSY et M. BARBIER, *Helv. Chim. Acta*, 58, 1975, p. 2651-2661.
(7) M. CHOUSSY, M. BARBIER et M. VUILLAUME, *Biochimie*, 57, 1975, p. 369-373.
(8) D. A. LIGHTNER et D. C. CRANDALL, *F.E.B.S. letters*, 20, 1972, p. 53-56.
(9) D. A. LIGHTNER et D. C. CRANDALL, *Tetrahedron letters*, 1973, p. 953-956.
(10) A. F. McDONAGH, *Annals N.Y. Acad. Sc.*, 244, 1975, p. 553-569.
(11) R. BONNETT et A. F. McDONAGH, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1973, p. 881-888.
(12) W. RUDIGER, *Hoppe Seylers's Z. Physiol. Chem.*, 350, 1969, p. 1291-1300.

Institut de Chimie des Substances naturelles,
Centre national de la Recherche scientifique,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude par résonance quadripolaire nucléaire* (R Q N) *des complexes trichlorure de gallium. Bases de Lewis.* Note (*) de MM. **John Cafferty Carter**, **Raymond Haran** et **Gérard Jugie**, présentée par M. Fernand Gallais.

Nous avons examiné par spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) plusieurs composés d'addition de $GaCl_3$. L'étude des variations des fréquences de résonance de ^{35}Cl permet de proposer, vis-à-vis de $GaCl_3$, l'échelle de basicité suivante : $R_3P > R_3As > R_2S > R_2O$.

Les possibilités offertes par la spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) dans l'étude des composés de coordination ont été pressenties et même utilisées depuis longtemps ([1]). En fait, les premières applications remontent aux premières mises en œuvre de cette technique spectroscopique ([2]). Nous retiendrons plus particulièrement l'intérêt porté [([3]), ([4]), ([5])] aux complexes formés par les halogénures des éléments du groupe III_A qui, renfermant plusieurs noyaux « actifs », c'est-à-dire de spin supérieur à 1/2 (Cl, Br, I, B, Al, Ga, In) sont bien adaptés aux études par RQN. C'est dans ce cadre que se situent les travaux que nous rapportons ici sur les composés d'addition du trichlorure de gallium $D \rightarrow GaCl_3$ (avec un donneur $D = R_2O$, R_2S, R_3P et R_3As) dont les conditions de formation ont été étudiées précédemment au laboratoire ([6]). Nous devons noter que des résultats fragmentaires étaient déjà disponibles dans la littérature [([5]), ([7])] pour les composés n°s 1, 2 et 3, tandis que les composés n°s 4, 5, 6 et 7 n'avaient fait l'objet, à notre connaissance, d'aucun examen antérieur (*cf.* tableau).

Partie expérimentale. — Le mode d'obtention des différents complexes étudiés a été décrit par ailleurs ([6]). Les spectres de RQN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à superréaction, muni d'un dispositif permettant l'extinction des bandes latérales. La fréquence des signaux est déterminée au moyen d'un système de marquage double calibré à 25 kHz et 1 MHz. Les valeurs obtenues ($_{77}\nu\ ^{35}Cl$) pour des enregistrements menés à la température standard de 77 K, sont rassemblées dans le tableau; nous avons aussi indiqué sur la ligne $_{77}\nu$ moy la moyenne pondérée des fréquences, calculée pour un composé donné. Nos déterminations sont en bon accord avec celles précédemment effectuées par Srivastava ([7]) pour $(C_2H_5)_2\,O \rightarrow GaCl_3$ et avec celles qui peuvent être déduites du graphe proposé par Tong ([5]) pour les deux dérivés soufrés (n°s 2 et 3).

Analyse des résultats. — L'allure des spectres de RQN ^{35}Cl fait ressortir une différence essentielle entre, d'une part, les dérivés méthylés (n°s 2, 4 et 6) et, d'autre part, leurs homologues éthylés (n°s 1, 3, 5 et 7). En effet, les spectres relatifs aux premiers sont caractérisés par la présence de deux raies de résonance dont les intensités sont dans un rapport voisin de 2, alors que les spectres des seconds comportent trois raies d'intensités voisines. Cette différence de comportement est significative d'une différence profonde dans les éléments de symétrie des édifices moléculaires à l'état cristallisé. La multiplicité observée dans les spectres de RQN permet ainsi d'affirmer qu'à l'état solide les composés $(CH_3)_n\,D \rightarrow GaCl_3$ cristallisent dans un système et un groupe spatial comportant comme élément de symétrie au moins un miroir au sein duquel se trouvent la liaison de coordination $D \rightarrow Ga$, un des atomes de chlore, un carbone et un hydrogène; ce modèle implique

que les deux autres chlores, les deux groupements méthyle et les deux derniers hydrogènes se déduisent deux à deux de ce plan de symétrie. Pour les composés $(C_2H_5)_n$ D → $GaCl_3$ au contraire, les spectres de RQN impliquent la présence d'une seule molécule dans l'unité asymétrique qui n'admet d'ailleurs aucun élément de symétrie; de ce fait, les trois atomes de chlore sont cristallographiquement indépendants.

TABLEAU

Composés	$R_2O.GaCl_3$	$R_2S.GaCl_3$		$R_3P.GaCl_3$		$R_3As.GaCl_3$	
R =	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5
n°	1	2	3	4	5	6	7
$_{77}\nu$ ^{35}Cl	17,38	16,55	16,98	16,10	15,82	16,36	16,44
	17,58	17,44	17,21	16,25	16,19	16,67	16,54
	17,85		17,36		16,32		16,65
$_{77}\nu$ moy	17,60	17,14	17,18	16,15	16,11	16,46	16,54

La lecture du tableau amène plusieurs remarques :

— nous notons en premier lieu que, pour un même atome donneur, les valeurs moyennes des fréquences RQN de ^{35}Cl conservent une constance particulièrement remarquable puisque les écarts entre composés méthylés et éthylés restent inférieurs à une centaine de kilohertz dans le cas le plus défavorable (composés n°s 6 et 7);

— en second lieu, il apparaît que les complexes des phosphines et des arsines se différencient nettement de leurs homologues oxygénés et soufrés par un abaissement important des fréquences de résonance de ^{35}Cl. En fait, avec les composés n°s 4 et 5, nous atteignons le domaine (16,1 MHz) où se situe l'ion $GaCl_4^-$ [([5]), ([8])].

Une analyse plus poussée des résultats peut être effectuée dans le cadre du traitement de Townes et Dailey ([9]), qui relie l'abaissement de la fréquence RQN de ^{35}Cl à l'accroissement du caractère ionique de la liaison issue de l'atome de chlore. L'utilisation de ce traitement est d'autant plus justifiée ici que, d'une part, la série envisagée est homogène et que, d'autre part, le paramètre d'asymétrie η du gradient de champ électrique doit rester faible dans tous les termes de la série. Ainsi, il apparaît que le caractère ionique de la liaison Ga—Cl augmente dans la série D → $GaCl_3$ quand on passe de D = R_2O à D = R_2S, R_3As et R_3P. Ceci permet de penser que le transfert de charge le long de la liaison de coordination D → Ga est maximal pour D = R_3P et décroît pour R_3As, R_2S et R_2O. Cette échelle de basicités ($R_3P > R_3As > R_2S > R_2O$) vis-à-vis de $GaCl_3$ est en parfait accord avec celle obtenue précédemment au laboratoire ([10]) et permet en outre de préciser la position des composés arséniés dans la séquence générale des bases de Lewis.

En conclusion, nous voudrions insister sur le domaine particulièrement bas des fréquences d'observation de la résonance de ^{35}Cl dans les composés P → $GaCl_3$ et As → $GaCl_3$. Si nous extrapolons à ces complexes la relation proposée par Tong ([5]), ceci devrait se traduire au niveau des raies de résonance de ^{69}Ga par des fréquences très

basses (< 5 MHz). En fait, il ne nous a pas été possible de détecter cette résonance dans la gamme des mesures qui nous est accessible (7 à 90 MHz).

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) *Cf.* en particulier, G. K. Semin, T. A. Babushkina et G. G. Jakobson, "*Primenenie Yadernogo Kvadrupol'nogo Resonansa v. Khimii*", *Khimiya*, Leningrad, 1972, p. 127., A. Weiss, *Adv. in NQR*, ed. J.A.S. Smith, 1, 1974, p. 1.
(2) H. G. Dehmelt, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 380.
(3) S. Ardjomand et E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, 54, 1971, p. 176; *J.C.S.*, Perkin II, 1975, p. 453.
(4) J.A.S. Smith et D.A. Tong, *J. Chem. Soc.*, (*c*), 1971, p. 178.
(5) D. A. Tong, *Chem. Comm.*, 1969, p. 790.
(6) R. Haran et J.-P. Laurent, *Organic Magn. Res.*, 5, 1973, p. 463.
(7) T.S. Srivastava, *Current Sci.*, 37, 1968, p. 253.
(8) T. Deeg et A. Weiss, *Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem.*, 79, 1975, p. 497.
(9) C.H. Townes et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 782.
(10) R. Haran, *Thèse de Doctorat-ès-Sciences*, Toulouse, 1972.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de l'orientation cristalline sur la formation de films interférentiels d'oxyde à la surface du titane.* Note (*) de MM. **Philippe Cremery** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude de l'influence de l'orientation cristalline sur l'épaisseur des films interférentiels d'oxyde formés à la surface du titane a été réalisée avec des échantillons comportant quelques cristaux d'assez grandes dimensions. Les résultats décrits sont essentiellement qualitatifs. Les conditions de la réaction étaient les suivantes : pression d'oxygène : 75 Torr; températures : 425 et 450°C; temps d'oxydation : 2 à 3 h.

La nature du film formé est déterminée par diffraction électronique. Il s'agit de la forme rutile de TiO_2. Les teintes observées sur les divers échantillons sont du premier ordre et il a été aussi démontré que, dans tous les cas, la vitesse de réaction augmente depuis l'orientation qui correspond au plan (0001) jusqu'aux faces $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$.

Un certain nombre de résultats, concernant la croissance de films minces d'oxyde à la surface du titane, ont été décrits dans des publications antérieures [(1), (2), (3)]. Une comparaison a été effectuée récemment entre des déterminations d'épaisseurs de films minces par ellipsométrie et par analyse par réaction nucléaire (4). Ces diverses recherches concernaient l'étude de l'oxydation d'échantillons polycristallins, sous une pression de 10 Torr et à des températures comprises entre 300 et 420°C. Il avait été possible de montrer qu'après une période initiale rapide, à partir de 320°C, la loi de croissance devient parabolique. Ces constantes de vitesse avaient été interprétées à l'aide de la théorie de Wagner. Étant donné que l'observation des échantillons au microscope métallographique révèle que la vitesse d'oxydation est fonction de l'orientation cristalline, les divers grains présentant en général des couleurs interférentielles différentes, il a paru intéressant de se faire une idée plus précise des variations de la vitesse de réaction en fonction de l'orientation. C'est ce qui fera l'objet de la présente Note. Il convient toutefois de signaler dès maintenant que les résultats que nous présenterons auront un aspect essentiellement qualitatif.

Des échantillons comportant quelques cristaux ont été préparés par MM. Bigot et Langeron à partir de métal Van Arkel (5). Ce métal contient les principales impuretés suivantes en parties par million atomiques.

O	Al	V	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr
50-90	5-10	10-30	5-10	100-150	10-25	1-20	2-10

Nous avons indiqué les limites extrêmes dans lesquelles varient généralement les concentrations de ces diverses impuretés. Les cristaux de grande dimension sont préparés en portant les échantillons en phase β vers 1 000°C et en les maintenant 10 jours en phase α mais au voisinage du point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Signalons qu'une autre méthode utilisant une vitesse ultérieure de refroidissement très lente (3°C/h) a permis à C. Jourdan [(6), (7)] d'obtenir des cristaux d'une très grande perfection.

Des échantillons comportant quelques cristaux, découpés sous forme de plaquettes de dimensions $1 \times 1,5 \times 0,1$ cm, subissent une préparation de surface soigné avec un polissage abrasif sous eau, suivi d'un polissage électrolytique dans un bain décrit antérieu-

rement [(2), (8)]. Après lavage à l'eau et à l'alcool, on effectue un traitement thermique sous vide (10^{-7} à 10^{-8} Torr à 800°C) pendant 24 h.

L'oxydation des échantillons a été réalisée à deux températures 425 et 450°C sous 75 Torr d'oxygène pur et pendant des temps qui ont été de 2 et 3 h.

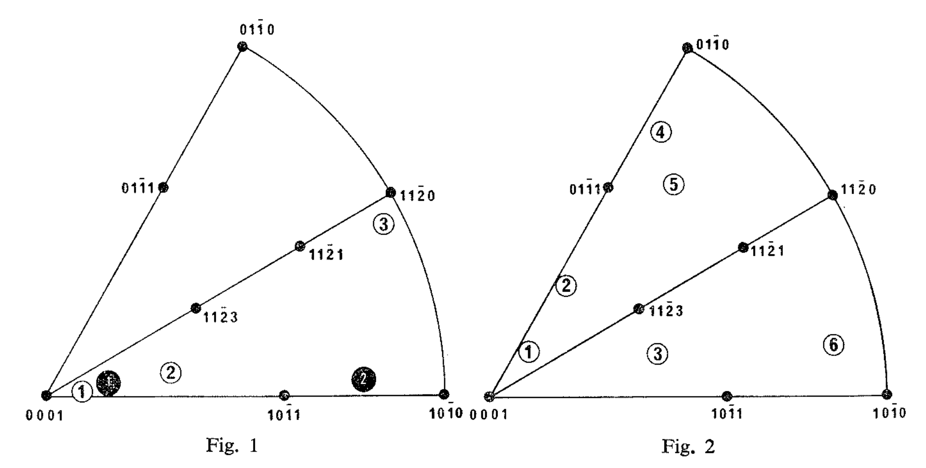


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Ordre de succession des teintes obtenues à
— 425°C et 2 h d'oxydation (cercles blancs);
— 450°C et 3 h d'oxydation (cercles noirs).

Fig. 2. — Ordre de succession des teintes obtenues à 450°C et 2 h d'oxydation.

La nature du film a été déterminée par diffraction électronique par réflexion. L'oxyde est dans ces conditions du rutile TiO_2, comme le montre le tableau de correspondance des équidistances mesurées ou indiquées dans les fiches ASTM.

Équidistances mesurées (Å)	Fiche ASTM (Å)	I_{exp}	$I/I_{max} \times 100$ ASTM
3,03	3,245	TF	100
2,5	2,489	F	41
2,2	2,188	m	22
1,64	1,687	TF	50
1,44	1,453	F	6
1,32	1,36	F	16
0,85	0,8437	m	5

Ce résultat est conforme à celui trouvé antérieurement par Hickman et Gulbransen (9) entre 300 et 700°C et sous 1 Torr d'oxygène. Cet oxyde a d'ailleurs été observé dans d'autres conditions par différents chercheurs. Il n'a pas été possible d'étudier le film par transmission, ce qui aurait permis de vérifier que l'on a du rutile dans toute son épaisseur.

La dimension initiale de grains du métal (de 10 à 50 mn^2) permet de réaliser des diagrammes de rayons X par la méthode de Laue en retour. Ceci a conduit à relier la teinte à l'orientation du cristal sous-jacent.

Des données concernant les angles entre les différents plans dans le cas du titane sont fournies par Andrews et coll. ([10]). Des projections standards ont été établies par Hsun-Hu ([11]) pour les trois plans principaux (0001), $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}2)$.

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans les figures 1 et 2. Dans la figure 1, on a reproduit une partie de la projection stéréographique standard (0001) et les pôles de divers plans simples représentés par des points. Les cercles blancs sont relatifs à des cristaux oxydés à 425°C pendant 2 h. Nous les avons numérotés 1, 2 et 3. Les teintes correspondantes sont indiquées ci-dessous :

425°C-2 h.	1	2	3
Teintes.	Jaune	Brun jaune	Violet

On voit immédiatement que pour les conditions indiquées l'épaisseur du film croît depuis le pôle (0001) jusqu'au pôle $(11\bar{2}0)$.

Les cercles noirs correspondent à une oxydation à 450°C pendant 3 h; le cristal marqué 1 est jaune et celui marqué 2 présente une teinte bleu. On a encore ici une épaisseur de film qui croît de l'orientation (0001) à l'orientation $(10\bar{1}0)$.

Ces résultats apparaissent encore plus clairement dans la figure 2 pour laquelle on a reporté l'orientation de six cristaux, indiqués par des cercles blancs. Dans ce cas la température d'oxydation était de 450°C et la durée de 2 h pour tous les essais. Les teintes observées correspondent à des épaisseur qui augmentent depuis l'orientation 1 jusqu'à l'orientation 6, comme l'indique le tableau ci-dessous :

450°C-2 h.	1	2	3	4	5	6
Couleurs.	Jaune	Rouge clair	Violet	Indigo	Bleu foncé	Bleu ciel

L'épaisseur du film s'accroît donc lorsqu'on s'éloigne du plan de base (0001) en direction des facettes $(01\bar{1}0)$ ou $(10\bar{1}0)$.

Il est difficile de dire, au stade actuel de l'étude, si $(10\bar{1}0)$ s'oxyde plus rapidement, ou non, que $(11\bar{2}0)$.

Il convient de souligner que le plan de densité maximale, qui est ici le plan de base de l'hexagone, est celui qui réagit le plus lentement avec l'oxygène. On observe assez souvent ce fait dans le cas de la croissance des films interférentiels, comme on peut le constater par exemple avec le fer, cubique centré. Avec ce dernier pour les teintes du premier ordre c'est le plan dense (110) qui donne l'épaisseur la plus faible (12). Dans le cas du nickel cubique à faces centrées, Lawless, Young et Gwathmey ont trouvé l'ordre de succession suivant : $(310) > (211) > (100) > (111)$.

Bien que ces résultats soulignent la faible réactivité des plans denses pour les teintes du premier ordre, il est difficile d'en tirer une conclusion générale puisque les énergies d'activation peuvent éventuellement modifier l'ordre observé, lorsqu'on passe d'une température à une autre. Notons en terminant que Pemsler ([13]) avait trouvé un minimum de la vitesse d'oxydation du zirconium, métal hexagonal comme le titane α, à 415°C, pour le plan de base (0001). Toutefois les variations observées pour les autres faces paraissent plus complexes qu'avec le titane.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) J. M. Boulben, S. Demianiw et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1199.
(2) J. M. Boulben, *Thèse* 3e *Cycle*, Orléans, 1973.
(3) J. M. Boulben, G. Dalibard et J. Bardolle, 5e *Congrès européen de Corrosion*, Paris, 1973, p. 189-192.
(4) J. M. Boulben, D. David, F. Lepage, J. Bardolle et G. Beranger, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 575.
(5) J. Bigot, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 67 (purification du titane); J.-P. Langeron, RCP, titane n° 244, C.N.R.S., *Compte rendu d'activité* (1973).
(6) C. Jourdan, D. Rome-Talbot et J. Gastaldi, *Phil. Mag.*, 26, 1972, p. 1053.
(7) J. Gastaldi et C. Jourdan, *Colloque du Groupement français de Croissance cristalline*, Clermont-Ferrand, mai 1973.
(8) B. Devillers, *Thèse*, Orléans, 1973.
(9) J. W. Hickman et E. A. Gulbransen, *Analytical Chem.*, 20, 1948, p. 158.
(10) K. W. Andrews, D. J. Dyson et S. R. Keown, *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, Adam Hilger, 1968, p. 92.
(11) J. Hsun-hu, *Less. Common Metals.*, 12, 1967, p. 504-508.
(12) J. Bardolle, *Thèse*, Paris, 1955.
(13) J. P. Pemsler, *J. Electrochem. Soc. U.S.A.*, 105, 1958, p. 315.

Laboratoire de Chimie des Solides,
45045 *Orléans Cedex*
et
Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des hautes Températures CRCCHT,
(C.N.R.S.),
Orléans-la-Source.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'identification et l'étude cristallographique de deux nouveaux composés définis* Te_2MoO_7 *et* $TeMo_4O_{13}$. Note (*) de M. **Yves Arnaud** et Mme **Jacqueline Guidot**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours de l'étude catalytique des oxydes mixtes Te-Mo-O on identifie et on caractérise par diffraction X deux composés nouveaux :

— Te_2MoO_7; groupe spatial $P\,2_1/c$; maille monoclinique (Z = 4) :

$$a = 4{,}286\,(2);\quad b = 8{,}618\,(3);\quad c = 15{,}945\,(5)\ \text{Å};\quad \beta = 95{,}68\,(1)^\circ.$$

— « $TeMo_4O_{13}$ »; groupe spatial $P\,2_1/c$; maille monoclinique :

$$a = 10{,}041\,(10);\quad b = 14{,}388\,(14);\quad c = 8{,}169\,(8)\ \text{Å};\quad \beta = 90{,}80^\circ.$$

Dans de précédents mémoires [(1), (2)] nous avons fait état de l'identification, de l'étude structurale et des propriétés catalytiques du composé Te_2MoO_7 qui apparaît comme constituant important de catalyseurs d'oxydation sélective du propène en acroléine ou d'ammoxydation sélective (1). Ce composé se forme à côté des oxydes MoO_3 et TeO_2 lors de la préparation des catalyseurs dont il semble constituer la phase active et sélective.

Le système Te-Mo-O a été étudié par Bart et coll. qui ont identifié le composé Te_2MoO_7 (3) et ont cherché dans les systèmes TeO_2-MoO_3-MoO_2 et TeO_2-MoO_3-Te les composés susceptibles de se former à partir de MoO_3 et TeO_2 dans des conditions réductrices (4). Ils ont ainsi mis en évidence un nouveau composé auquel ils attribuent la formule « $TeMo_4O_{13}$ » et qui présente deux variétés, α et α', la température de transition étant située à 450°C.

De notre côté nous avons étudié la structure de Te_2MoO_7 (2). Nous avons également caractérisé sous forme monocristalline le composé « $TeMo_4O_{13}$ ». Les analogies entre nos données de diffraction X et celles de Bart et coll. (4) montrent sans aucun doute possible que nous avons affaire au composé que ces auteurs désignent par α-« $TeMo_4O_{13}$ ». Cependant les données de Bart et coll. obtenues sur poudres au diffractomètre sont peu précises et leur indexation orthorhombique est erronée. La même imprécision affecte leur indexation du diffractogramme de poudre de Te_2MoO_7. Nous présentons ici l'indexation et les paramètres précis des deux composés Te_2MoO_7 et « $TeMo_4O_{13}$ ».

Le tableau I fournit l'indexation du diagramme de poudre de Te_2MoO_7. De nombreuses raies sont résolues, des raies faibles apparaissent et la précision des pointés permet de rectifier un certain nombre d'erreurs relevées dans l'indexation de Bart et coll. pour $d \leqq 2{,}065$ Å. La maille monoclinique (Z = 4; $P\,2_1/c$) a pour paramètres précis (2) :

$$a = 4{,}286\,(2)\ ;\quad b = 8{,}618\,(3)\ ;\quad c = 15{,}945\,(5)\ \text{Å};\quad \beta = 95{,}68\,(1)^\circ.$$

La structure déjà décrite (2) est constituée de doubles chaînes d'octaèdres (MoO_6), très étirés selon l'axe $\vec{a}$, reliées par des « pyramides » (TeO_4).

TABLEAU I

Diagramme en chambre de Guinier (360 mm) *de* Te_2MoO_7 : λ (CuK α_1) = 1,54051 Å.

Étalon interne Al (a_0 = 4,0494 Å) $10^5 \sin^2 \theta_{(calc)} = 3\,271{,}0\, h^2 + 800{,}67\, k^2 + 235{,}86\, l^2 + 172{,}5\, hl$

I	$10^5 \sin^2 \theta$ (obs)		$10^5 \sin^2 \theta$ (calc)	d (Å) (obs)	$h\ k\ l$
m^-	937 ±	8	943	7,956	0 0 2
f^+	1 033	9	1 037	7,580	0 1 1
m	1 742	11	1 744	5,835	0 1 2
F^-	2 919	15	2 923	4,508	0 1 3
m	3 277	16	3 271	4,255	1 0 0
f	3 428	16	3 439	4,160	0 2 1
tf	3 769	17	3 774	3,967	0 0 4
m	3 861	17	3 869	3,920	$\bar{1}$ 0 2
f^+	4 074	17	4 072	3,816	1 1 0
tF	4 133	17	4 135 4 146	3,789	$\bar{1}$ 1 1 0 2 2
f	4 480	18	4 480	3,639	1 1 1
m^+	4 556	18	4 559 4 574	3,608	1 0 2 0 1 4
f^-	4 666	18	4 670	3,566	$\bar{1}$ 1 2
tF	5 316	20	5 325	3,341	0 2 3
m	5 639	20	5 360	3,324	1 1 2
f^+	5 682	20	5 677	3,231	$\bar{1}$ 1 3
F	6 348	21	6 355	3,057	$\bar{1}$ 0 4
f	6 474	21	6 474	3,027	1 2 0
m	6 536	22	6 537	3,013	$\bar{1}$ 2 1
m^+	6 721	22	6 712	2,971	1 1 3
f	6 883	22	6 882	2,936	1 2 1
F^-	6 972	22	6 976	2,917	0 2 4
m^+	7 077	22	7 072	2,896	$\bar{1}$ 2 2
f^+	7 746	23	7 735 7 762	2,768	1 0 4 1 2 2
tf	8 069	24	8 079	2,712	$\bar{1}$ 2 3
m	8 145	24	8 149	2,699	0 3 2
F^-	8 477	24	8 491	2,645	0 0 6
f^+	8 548	24	8 535	2,635	1 1 4
f^+	9 090	25	9 099 9 106 9 114	2,555	0 2 5 $\bar{1}$ 1 5 1 2 3
F^-	9 279	25	9 292	2,529	0 1 6

I	$10^5 \sin^2 \theta$ (obs)		$10^5 \sin^2 \theta$ (calc)	d (Å) (obs)	$h\ k$
f^+	10 718 ±	27	10 726	2,353	$\bar{1}$ 0 6
m^-	10 853	27	10 831	2,340	1 1 5
m^-	10 870	27	10 885	2,336	1 3 1
tf	11 060	27	11 075	2,316	$\bar{1}$ 3 2
tf^-	11 505	28	11 508 11 527	2,271	$\bar{1}$ 2 5 $\bar{1}$ 1 6
f^+	11 768	28	11 765	2,245	1 3 2
tf^-	12 805	29	12 797 12 811	2,153	1 0 6 0 4 0
m	13 018	29	13 047	2,135	0 4 1
m	13 089	29	13 084 13 103	2,129	2 0 0 0 3 5
f^+	13 237	30	13 233	2,117	1 2 5
f	13 578	30	13 561 13 598	2,090	$\bar{1}$ 3 4 1 1 6
F^-	13 791	30	13 776	2,074	$\bar{2}$ 1 1
m	13 918	30	13 929	2,065	$\bar{1}$ 2 6
tf^-	14 759	31	14 717 14 760	2,005	2 0 2 0 2 7
m^+	14 939	31	14 933 14 941	1,993	0 4 3 1 3 4
m^+	15 525	32	15 511 15 518	1,955	$\bar{1}$ 3 5 2 1 2
tf^-	15 677	32	15 697	1,945	0 3 6
tf^-	16 006	32	16 000	1,925	1 2 6
tf^-	16 082	32	16 082	1,921	1 4 0
m^-	16 288	32	16 278	1,909	$\bar{2}$ 1 4
f^-	16 498	32	16 490	1,896	1 4 1
tf^-	16 563	32	16 540 16 584	1,893	$\bar{2}$ 2 2 0 4 4
tf^-	16 664	33	16 680	1,888	$\bar{1}$ 4 2
m^-	16 817	33	16 823 16 836	1,878	$\bar{1}$ 2 7 1 1 7
tf^-	17 246	33	17 236	1,855	1 3 5
f^-	17 382	33	17 370	1,848	1 4 2

+ 31 raies indexées jusqu'à d = 1,538 Å.

L'indexation du diagramme de poudre de α-« $TeMo_4O_{13}$ » fait l'objet du tableau II; elle est facilitée par une étude préalable sur monocristal, en chambres de Weissenberg et de précession. Nous trouvons une maille monoclinique :

a = 10,041 (10) ; b = 14,388 (14) ; c = 8,169 (8) Å ; β = 90,80° ; V = 1180,06 Å^3

soit sensiblement deux fois le volume de la maille monoclinique trouvée pour Te_2MoO_7. Ces derniers résultats sont en désaccord avec ceux de Bart et coll. qui trouvent une maille orthorhombique (a = 20,02; b = 7,22; c = 4,067 Å; V = 587,8 Å^3). Les règles d'extinc-

TABLEAU II

Diagramme en chambre de Guinier (360 mm) de α-« $TeMo_4O_{13}$ ». λ (CuK α_1) = 1,54051 Å.
Étalon interne Al (a_0 = 4,0494 Å). $10^5 \sin^2 \theta_{(calc)} = 588{,}32\, h^2 + 284{,}92\, k^2 + 888{,}83\, l^2 + 20{,}15\, hl$.

I	$10^5 \sin^2 \theta$ (obs)		$10^5 \sin^2 \theta$ (calc)	d (Å) (obs)	$h\ k\ l$
f	590	± 7	588	10,030	1 0 0
f	1 146	9	1 140	7,194	0 2 0
f	1 731	11	1 728	5,854	1 2 0
			1 742		$\bar{1}$ 1 1
f	2 357	13	2 353	5,017	2 0 0
tf	2 626	14	2 638	4,753	2 1 0
			2 637		1 2 1
tf	3 566	16	3 555	4,079	0 0 2
f	3 843	17	3 840	3,929	0 1 2
f⁻	4 020	17	4 021	3,842	$\bar{1}$ 3 1
f⁻	4 189	18	4 184	3,764	1 0 2
f	4 396	18	4 389	3,674	$\bar{1}$ 1 2
F	4 563	18	4 559	3,606	0 4 0
f⁻	4 698	18	4 695	3,554	0 2 2
tF	5 149	19	5 147	3,395	1 4 0
tF	5 307	20	5 295	3,344	3 0 0
			5 323		1 2 2
m	5 442	20	5 448	3,302	0 4 1
f	5 579	20	5 580	3,261	3 1 0
f⁻	5 771	20	5 766	3,206	$\bar{2}$ 3 1
m⁻	6 017	21	6 016	3,140	$\bar{1}$ 4 1
m⁻	6 056	21	6 056	3,130	1 4 1
tf⁻	6 112	21	6 120	3,116	0 3 2
			6 113		$\bar{2}$ 1 2
tf⁻	6 290	21	6 275	3,071	2 1 2
f	6 432	21	6 435	3,037	3 2 0
			6 409		$\bar{3}$ 1 1
tf⁻	6 524	22	6 529	3,016	3 1 1
tF	6 908	22	6 912	2,931	2 4 0
f	6 976	22	6 967	2,916	$\bar{2}$ 2 2
m	7 116	22	7 129	2,887	2 2 2
tf	7 251	23	7 263	2,860	$\bar{3}$ 2 1
m	7 749	23	7 761	2,767	$\bar{2}$ 4 1
m	7 840	23	7 841	2,751	2 4 1
			7 859		3 3 0

I	$10^5 \sin^2 \theta$ (obs)		$10^5 \sin^2 \theta$ (calc)	d (Å) (obs)	$h\ k$
tf⁻	8 009	± 24	8 012	2,722	0 5 1
m	8 110	24	8 114	2,705	0 4 2
tf	8 286	24	8 284	2,676	0 1 3
tf	8 387	24	8 392	2,660	$\bar{2}$ 3 2
m⁺	8 663	25	8 662	2,617	$\bar{1}$ 4 2
			8 688		$\bar{3}$ 3 1
m⁺	8 730	25	8 742	2,607	1 4 2
			8 729		$\bar{3}$ 0 2
tf	8 813	25	8 808	2,595	3 3 1
			8 813		$\bar{1}$ 1 3
m⁺	8 969	25	8 971	2,572	3 0 2
tf⁻	9 256	25	9 256	2,532	3 1 2
f⁺	9 410	25	9 413	2,511	4 0 0
m	9 848	26	9 854	2,455	3 4 0
			9 869		$\bar{3}$ 2 2
f	10 102	26	10 111	2,423	3 2 2
f⁻	10 247	26	10 257	2,406	0 6 0
m	10 389	27	10 386	2,390	$\bar{2}$ 4 2
			10 405		2 5 1
m	10 549	27	10 564	2,372	0 3 3
			10 548		2 4 2
			10 553		4 2 0
m	10 669	27	10 678	2,358	0 5 2
			10 682		$\bar{3}$ 4 1
			10 668		$\bar{4}$ 1 1
m⁻	10 798	27	10 802	2,344	3 4 1
f⁻	11 137	27	11 146	2,308	0 6 1
tf	11 233	28	11 227	2,298	$\bar{1}$ 5 2
			11 212		1 3 3
f⁻	11 370	28	11 361	2,284	$\bar{4}$ 2 1
			11 371		$\bar{2}$ 2 3
f	11 514	28	11 523	2,270	4 2 1
			11 535		3 3 2
tf⁻	11 747	28	11 754	2,247	1 6 1
m⁻	12 573	29	12 558	2,172	0 4 3

+ 73 raies indexées jusqu'à d = 1,490 Å.

tion déterminées à partir de diagrammes de précession et de Weissenberg sont : $0 0 l$: ($l = 2n$); $h 0 l$: $l = 2n$; $0 k 0$: $k = 2n$. Ces règles correspondent au groupe spatial $P 2_1/c$. La valeur du volume de maille permet de prévoir 8 Mo par maille. Sachant que dans Te_2MoO_7 les chaînes (MoO_6) sont parallèles à l'axe $\vec{a}$ (a = 4,286 Å) comme dans MoO_3 (a = 3,962 Å), on peut envisager ici des chaînes analogues parallèles à l'axe $\vec{b}$ ($b/2$ = 4,084 Å).

Des diagrammes de Guinier en chambre chauffante sous atmosphère de propène ne nous ont pas permis jusqu'ici de mettre « $TeMo_4O_{13}$ » en évidence parmi les produits

de réduction de Te_2MoO_7 ; seuls Te et MoO_2 sont observés. Nous retenons provisoirement la formulation « $TeMo_4O_{13}$ » d'après les données fournies par Bart et coll. (4). S'il semble bien acquis que la teneur en tellure de ce composé est inférieure à celle de Te_2MoO_7, l'état d'oxydation du molybdène et du tellure et leurs proportions seront mieux connues après détermination de la structure.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) J. Y. Robin, Y. Arnaud, J. Guidot et J. E. Germain, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 921.
(2) Y. Arnaud, M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. Guidot, *Acta Cryst.* (sous presse).
(3) J. C. J. Bart, G. Petrini et N. Giordano, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 412, 1975, p. 258.
(4) *Ibid., Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 413, 1975, p. 180.

Y. A. :
Laboratoire d'Étude des Matériaux,
303, *I.N.S.A.,*
69621 *Villeurbanne Cedex;*
et
Laboratoire de Chimie appliquée
et Génie chimique,
U.E.R. de Chimie-Biochimie,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*
J. G. :
Laboratoire de Catalyse organique E.S.C.I.L.,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès aux pyridazino* [4.5-*b*] *carbazoles.* Note (*) de M. **Max Robba**, Mlle **Henriette Landelle**, MM. **Michel Cugnon de Sévricourt** et **Daniel Ladurée**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 pyridazino [4.5-*b*] carbazoles sont accessibles par cyclisation de l'hydrazine avec les diesters méthyliques des acides carbazole-dicarboxyliques-2.3. Après chlorodéshydroxylation avec l'oxychlorure de phosphore, les diméthoxy-1.4 pyridazino [4.5-*b*] carbazoles sont obtenus par substitution nucléophile.

La synthèse et l'étude physicochimique du pyridazino [4.5-*b*] carbazole et de ses dérivés ont été entreprises dans le cadre d'une étude générale d'analogues de la méthoxyellipticine et de structures tétracycliques s'intercalant dans l'acide désoxyribonucléïque.

Les intermédiaires choisis pour les synthèses ultérieures sont les dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 pyridazino [4.5-*b*] carbazoles **2** qui présentent plusieurs formes tautomères. L'étude des spectres infrarouges permet d'exclure l'existence, à l'état solide, du tautomète bis-lactime (fortes bandes carbonyle vers 1 630-1 660 cm^{-1}) mais n'élimine pas des formes mixtes lactame lactime telles que 3. Les diesters méthyliques des acides carbazole-dicarboxyliques-2.3 **1** indispensables pour la cyclisation avec l'hydrazine sont obtenus par deux synthèses linéaires mettant en œuvre soit la gramine [(1), (2)], soit

l'indole, mais passant toutes deux par l'acide indolylacétique-3 [(3), (4), (5)]. Celui-ci réagit avec des anhydrides en présence de trifluorure de bore pour donner des indolopyrones (6) qui se prêtent à la réaction de Diels Alder conduisant aux esters **1** (6) dont la N-alkylation est faite avec le sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

TABLEAU

N°	R_1	R_2	F (°C)	Conditions de réaction (*a*)	Spectres infrarouges (cm^{-1})
1 *c*..........	CH_3	CH_3	183	$(CH_3)_2SO_4$, NaOH N, CH_3COCH_3, 30°, 2 h, **1** *a*, CH_3COCH_3	ν (CO) = 1 710, 1 735,
1 *d*..........	C_2H_5	CH_3	174	$(CH_3)_2SO_4$, NaOH N, CH_3COCH_3, 30°, 2 h, **1** *b*, CH_3CH_2OH	ν (CO) = 1 715
2 *a*..........	CH_3	H	> 350	NH_2NH_2, 120°, 2 h, **1** *a*, S : 1 mm = 350°	ν CO = 1 650, ν (NH) = 3 270, 3 380
2 *b*..........	C_2H_5	H	> 350	NH_2NH_2, 120°, 1 h 45, **1** *b*, S : 1 mm = 350°	ν CO = 1 655, ν (NH) = 3 140, 3 260
2 *c*..........	CH_3	CH_3	> 350	NH_2NH_2, 120°, 2 h, CH_3CO_2H, 120°, 30 mn **1** *c*, S, 0,08 mm = 310°	ν (CO) = 1 645, 1658, ν (NH) = 3 160
2 *d*..........	C_2H_5	CH_3	348	NH_2NH_2, 120°, 2 h, **1** *d*, CH_3COOH 120°, 30 mn	ν (CO) = 1 630, ν (NH) = 3 150.
2 *e*..........	CH_3	C_2H_5	340	NH_2NH_2, 120°, 2 h, **1** *e*	ν (CO) = 1 620, ν (NH) = 3 265
4 *a*..........	CH_3	H	> 350	$POCl_3$, pyridine, 165°, 12 h, **2** *a*, dioxanne	ν (NH) = 3 240, ν (C=C et C=N) = 1 610, 1 630
4 *b*..........	C_2H_5	H	295	$POCl_3$, pyridine, 110°, 30 mn, **2** *b*, dioxanne	ν (NH) = 3 150, ν (C=C et C=N) = 1 610, 1 630
4 *c*..........	CH_3	CH_3	284	$POCl_3$, pyridine, 110°, 20 mn, **2** *c*, dioxanne (1), propanol (1)	ν (C=C et C=N) = 1 595, 1 625
4 *d*..........	C_2H_5	CH_3	228	$POCl_3$, pyridine, 165°, 14 h, **2** *d*, dioxanne	ν (C=C et C=N) = 1 600, 1 630
4 *e*..........	CH_3	C_2H_5	262	$POCl_3$, pyridine, 110°, 1 h, **2** *e*, CH_3CN	ν (C=C et C=N) = 1 600, 1 630
5 *a*..........	CH_3	H	285	CH_3ONa, CH_3OH, **4** *a*, 150°, 6 h, éthanol	ν (NH) = 3 290, ν (C=C et C=N) = 1 610, 1 630
5 *b*..........	C_2H_5	H	210	CH_3ONa, CH_3OH, **4** *b*, 130°, 5 h 30, acétone	ν (NH) = 3 160, ν (C=C et C=N) = 1 610, 1 630
5 *c*..........	CH_3	CH_3	261	CH_3ONa, CH_3OH **4** *c*, 150°, 5 h 30, éthanol	ν (C=C et C=N) = 1 605, 1 630
5 *d*..........	C_2H_5	CH_3	177	CH_3ONa, CH_3OH, **4** *d*, 150°, 5 h, éthanol	ν (C=C et C=N) = 1 605, 1 625

(*a*) On indique le réactif, le solvant, la température, le temps de réaction, la matière première, le solvant de cristallisation ou les conditions de sublimation.

Pour réaliser la cyclisation des diesters **1** *a* et **1** *b* en diones **2** il est nécessaire de les chauffer au reflux dans l'hydrazine. En cas de dilution avec un solvant, on observe la formation d'hydrazides; ainsi le diester **1** *a* donne un monoester monohydrazide, F 260° (diméthyl formamide). Les diesters N-alkylés **1** *c* et **1** *d*, après réaction avec l'hydrazine, conduisent à des dihydrazides intermédiaires qui ne sont cyclisés en diones **2** *c* et **2** *d* qu'après chauffage au reflux dans l'acide acétique.

La chlorodéshydroxylation des diones **2** est effectuée par action de l'oxychlorure de phosphore au reflux en présence de pyridine pendant 30 mn à 1 h. Certaines diones ne réagissent pas dans ces conditions même avec un mélange d'oxychlorure et de pentachlorure de phosphore.

C'est le cas des diones **2** *a* et **2** *d* qui ne sont transformées en dérivés dichlorés **4** *a* et **4** *d* qu'après réaction prolongée (12 à 14 h) avec l'oxychlorure de phosphore en tube scellé. Les diméthoxy-1.4 pyridazinocarbazoles **5** résultent de la disubstitution nucléophile des dérivés dichlorés **4**, celle-ci étant réalisée dans le méthanol et par chauffage prolongé vers 130-150° en autoclave.

Les résultats des microanalyses sont en accord avec les structures proposées. Les spectres infrarouges sont relevés dans le nujol. Les résultats expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) H. Kuhn et O. Stein, *Chem. Ber.*, 70, 1957, p. 567.
(2) C. Schopf et J. Thesing, *Angew. Chem.*, 63, 1951, p. 377.
(3) J. Thesing et F. Schulde, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 324.
(4) H. R. Snyder et F. J. Pilgrim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3770.
(5) H. E. Johnson et D. G. Grosby, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1246.
(6) H. Plieninger, W. Muller et K. Weinerth, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 667.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et mésomorphisme de quelques p-alkyloxybenzylidène, p'-aminocinnamates de* R (—) *chloro-2 propyle* (1). Note (*) de MM. **Patrick Keller Sylvain Jugé**, **Lionel Liebert** et **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

Quelques composés appartenant aux *p*-alkyloxybenzylidène *p'*-aminocinnamates de R (–) chloro-2 propyle ont été préparés. Leur mésomorphisme a été étudié. La plupart des composés possèdent des phases smectique A, smectique C chirale et smectique H chirale. Pour tous les composés préparés (sauf celui ou $n = 6$ dans la chaîne alkyloxy) les phases smectique C chirale et H chirale sont monotropiques.

Récemment des propriétés ferroélectriques ont été mises en évidence dans la phase smectique C chirale du *p*-décyloxybenzylidène *p'*-aminocinnamate de méthyl-2 butyle [(2), (3)], mais l'intensité du phénomène ferroélectrique découvert et en particulier la polarisation spontanée du matériau, était très faible. Pour tenter d'accroître ce phénomène ferroélectrique, nous avons tout d'abord essayé d'augmenter le moment dipolaire transverse porté par la molécule, facteur qui semble important pour la ferroélectricité des phases smectiques C chirales (2). Nous avons donc préparé des *p*-alkyloxybenzylidène *p'*-aminocinnamates de S (–) méthyl-2 butyle α substitués (1), les substituants en α étant Y = H, CH_3, Cl, CN (4).

$$C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=C(Y)-CO_2-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3 \quad (1)$$

Dans chacunes des séries préparées, plusieurs composés possèdent la phase smectique C chirale, mais dans le cas ou Y = Cl et CN, les phases smectiques C chirales ne sont que monotropiques.

Des études comparatives des propriétés ferroélectriques, entreprises sur des composés pris dans chaque série, n'ont pas mis en évidence de variations importantes dans les résultats obtenus (5), malgré les différences dans les moments dipolaires transverses des molécules.

Ce résultat surprenant peut vraisemblablement s'expliquer si l'on considère les mouvements moléculaires dans les phases mésomorphes. Plusieurs auteurs [(6), (7)], ont mis en évidence dans des travaux récents l'existence de mouvements moléculaires nombreux dans les phases mésomorphes et en particulier des mouvements de rotation des molécules autour de leur grand axe. Nous pouvons donc penser que ces mouvements de rotation sont aussi présents dans la phase smectique C chirale et qu'ils provoquent le moyennage du moment dipolaire transverse des molécules, ce qui entraîne la diminution de l'intensité attendue du phénomène ferroélectrique.

Pour tenter de diminuer ce moyennage par rotation, nous avons déplacé le substituant porteur du moment dipolaire du « cœur » de la molécule vers la partie asymétrique dont la rotation semble *a priori* moins facile (2).

Nous avons donc préparé une série de composés (**2**) analogues à (**1**), mais l'alcool utilisé pour la préparation de (**1**), le S (–) méthyl-2 butanol, a été remplacé par le chloro-2 propanol [l'isomère optique utilisé est le R (–)].

$$C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH-CO_2-CH_2-\overset{*}{C}H(Cl)-CH_3 \quad (2)$$

Ces composés sont des bases de Schiff obtenues par condensation d'une amine (**3**) avec des *p*-alkyloxybenzaldéhydes préparés classiquement selon [8].

$$NH_2-C_6H_4-CH=CH-CO_2-CH_2-\overset{*}{CH}(Cl)-CH_3 \quad (3)$$

Le R (−) chloro-2 propanol est obtenu en deux étapes à partir du S (−) lactate d'éthyle.

La première étape conduit, par réaction entre le S (−) lactate d'éthyle et le pentachlorure de phosphore, au R (−) chloro-2 propanoate d'éthyle qui est ensuite réduit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium pour conduire à l'alcool désiré ($[\alpha]_D^{25} - 17{,}8^\circ$ (liq. 1 dm)).

L'amine (**3**) est préparée en plusieurs étapes suivant la méthode proposée par Leclercq et coll. [9].

$$NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO_2H + SOCl_2 \longrightarrow NO_2-C_6H_4-CH=CH-COCl$$

$$NO_2-C_6H_4-CH=CH-COCl + CH_3-\overset{*}{CH}(Cl)-CH_2OH \longrightarrow NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO_2-CH_2-\overset{*}{CH}(Cl)-CH_3$$

$$NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO_2-CH_2-\overset{*}{CH}(Cl)-CH_3 \xrightarrow[NH_3\ g/FeCl_2]{\text{réduction}} H_2N-C_6H_4-CH=CH-CO_2-CH_2-\overset{*}{CH}(Cl)-CH_3$$

Les réactions de condensation entre l'amine et les divers aldéhydes pour donner (**2**), sont effectuées dans l'éthanol absolu avec une goutte d'acide acétique comme catalyseur.

Les composés préparés sont donnés dans le tableau suivant avec les différentes mésophases présentes et les températures de fusion et de transition.

TABLEAU

$$C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH-CO_2-CH_2-\overset{*}{CH}(Cl)-CH_3$$

n	C		SH*		SC*		SA		N*		I
4	•		–		–	97,5	•	138	•	139	•
5	•		–	(79,5)	•	83	•		–	135	•
6	•	65	•	74,5	•	81	•		–	136,5	•
7	•	(69)	•	(80)	•	80	•		–	134,5	•
8	•	(64)	•	(73)	•	72	•		–	134	•

Les abréviations utilisées dans le tableau sont :

C, cristal; SH^+, smectique H chirale; SC^+, smectique C chirale; SA, smectique A; N^+, cholestérique; I, liquide isotrope.

Température entre parenthèses, transition de phase monotropique.

Les températures de fusion et de transition données dans le tableau ont été établies à l'aide d'un microscope équipé d'une platine chauffante. L'identification des mésophases présentes a été réalisée par l'étude des textures obtenues pour des échantillons de faible épaisseur préparés entre lame et lamelle. L'identification des phases smectiques H chirale et C chirale a été vérifiée par des diagrammes de diffraction de rayons X ([10]).

Les propriétés ferroélectriques du *p*-hexyloxybenzylidène *p'*-aminocinnamate de R (−) chloro-2 propyle, qui présente la phase smectique C chirale, sont actuellement étudiées. Les premiers résultats semblant très encourageants, nous allons donc continuer nos investigations dans le sens des travaux présentés ici, en essayant d'augmenter encore le moment dipolaire porté par le carbone asymétrique.

Nous devons néanmoins ajouter que les composés préparés ici ne sont utilisables que dans des expériences de laboratoire du fait de leur grande instabilité (ce sont des bases de Schiff), et qu'avant d'envisager d'éventuelles applications pratiques pour ces « cristaux liquides ferroélectriques », le problème crucial de la stabilité des matériaux devra être résolu.

(*) Séance du 16 février 1976.

([1]) Travail soutenu par un contrat DRME (74/556).

([2]) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki et P. Keller, *J. Phys. Lett.*, 36, 1975, L. 69.

([3]) P. Pieranski, E. Guyon et P. Keller, *J. Phys, Lett.* 36, 1975, p. 1005.

([4]) P. Keller, L. Liebert et L. Strzelecki, présenté à la *Conférence européenne sur les Smectiques thermotropes*, Les Arcs, France, Décembre 1975 (à paraître dans un supplément au *Journal de Physique*).

([5]) P. Martinot-Lagarde et coll; *idem*.

([6]) B. Deloche, J. Charvolin, L. Liebert et L. Strzelecki, *J. Phys. Coll.*, 36, 1975, C 1-21; B. Deloche et J. Charvolin, *Conférence européenne sur les Smectiques thermotropes*, Les Arcs, France, décembre 1975.

([7]) H. Hervet, F. Volino, A. J. Dianoux et R. E. Lechner, *J. Phys. Lett.*, 35, 1974, p. 151.

([8]) G. W. Gray et B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1467.

([9]) M. Leclercq, J. Billard et J. Jacques, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 8, 1969, p. 367.

([10]) Les clichés ont été effectués dans notre laboratoire par Mme A.-M. Levelut.

Laboratoire de Physique des Solides,
Université Paris-Sud,
Bât. 510,
91405 *Orsay;*
et
Laboratoire de Chimie générale,
C.N.A.M.,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative de l'équilibre cétone ⇌ énol dans le cas de l'anthrone et de la phénylanthrone.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Marteel** et **Pascal Devolder**, présentée par M. Paul Laffitte.

La photolyse d'une solution de phénylanthrone dans le cyclohexane permet de distinguer deux fluorescences attribuées au phénylanthranol et à un dérivé du phénanthrène. La comparaison avec l'anthrone permet un examen critique des photoluminescences attribuées à ce dernier.

INTRODUCTION. — L'équilibre cétone ⇌ énol dans le cas de l'anthrone I a déjà fait l'objet de nombreux travaux spectroscopiques ou cinétiques [(1), (2)]. Récemment, il a été montré (3) que par irradiation prolongée, la fluorescence de l'anthranol II (de type B) disparaît totalement tandis qu'apparaît une autre fluorescence (de type A) appelée « 362 intermediate ».

Afin de comparer fluorescence et excitations issues de I à celles issues de la phénylanthrone III, il s'est avéré nécessaire de reprendre une partie des travaux concernant l'anthrone en se plaçant dans nos conditions expérimentales.

I II III IV

V VI VII VIII

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — Les spectres de fluorescence et d'excitation ont été effectués à l'aide d'un spectrofluorimètre « FOCIS, Mark II ».

La lampe photolytique est une lampe « OSRAM XBO 150 » W.

Le filtre est composé d'une plaque de verre de 6 mm d'épaisseur,

Le solvant utilisé est du cyclohexane « Merck » pour spectroscopie.

L'anthrone est un produit « Merck » pour synthèse, la phénylanthrone nous a été fournie par G. Cauquis et G. Reverdy [10].

Observations expérimentales. — 1° *Anthrone I.* — La photolyse d'une solution soigneusement dégazée de I permet l'observation de deux fluorescences A et B (tableau).

L'étude cinétique montre que par photolyse filtrée ($\lambda > 325$ nm), A et B atteignent une intensité stationnaire en une heure environ. Dès suppression du filtre, B diminue très rapidement en quelques minutes, tandis que A reste pratiquement stationnaire.

Tableau

Longueurs d'onde des maximums relatifs (italique), absolus (gras), des épaulements (entre parenthèses) des spectres de fluorescence, d'excitation ou d'absorption ultraviolette

Fluorescence							Excitation						Observations (solvant, lumière photolytique)
λ excitation							λ observation						
Anthrone :													
257.........	–	–	–	*417*	**441**	*463*	330 à 350...	**295**	*312*	–	–	–	S_1 L_1
295.........	**362**	*378*	*398*	–	–	–	480 à 520...	–	–	–	–	–	
385.........	–	–	–	*416*	**439**	*462*		*257*	(350)	*369*	**382**	*402*	
350 à 385...	–	–	–	*441*	(469)	–	–	–	–	–	–	–	S_2 L_2
–	–	–	–	–	–	–	–	–	*351*	**368**	*383*	(405)	C
Phénylanthrone :													
295.........	*431*	**453**	(475)	–	–	–	455.........	*250*	*286*	*372*	**393**	*412*	L_1 S_1
300.........	**369**	*386*	(406)	–	–	–	368.........	*290*	**311**	–	–	–	L_1 S_1
365.........	(395)	*422*	**440**	–	–	–	430 à 455...	–	*362*	*381*	**400**	–	L_2 S_1
385.........	*434*	**453**	(475)	–	–	–	–	–	(354)	**374**	*395*	*415*	S_2
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	*374*	**393**	*412*	C

S, solvant; S_1, cyclohexane; S_2, benzène; L, conditions de photolyse : lampe au xénon « OSRAM XBO 150 » soit filtrée (320 nm) : L_1, soit non filtrée : L_2; C, spectre d'absorption du proche ultraviolet observé par addition de triéthylamine.

2° *Phénylanthrone III.* — *a. Irradiation filtrée* ($\lambda > 325$ nm). — Dès le début de l'irradiation, il apparaît deux fluorescences distinctes appelées A′ et B′ qui ne coïncident pas avec les émissions A et B même en tenant compte des incertitudes expérimentales (tableau).

Au fur et à mesure que l'irradiation se poursuit, B′ disparaît lentement, tandis que A′ tend vers un état stationnaire (*fig.*).

b. Irradiation non filtrée. — Si on poursuit l'irradiation sans filtre, la fluorescence B′ disparaît très rapidement pendant qu'apparaît la fluorescence B tandis que A′ reste pratiquement inchangée; en particulier A n'apparaît pas.

Interprétation des résultats. — 1° *Fluorescences* B *et* B′. — La fluorescence de type B issue de I est attribuée à l'anthranol II [[1], [2]] selon le mécanisme de formation de N. Kanamaru et S. Nagakura [9].

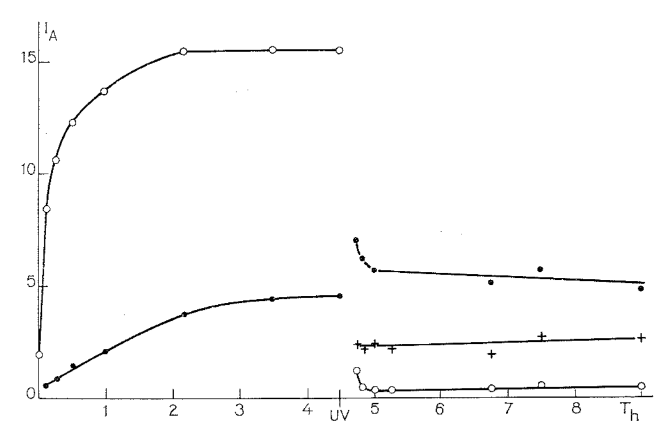
Les spectres d'excitation $E_{B'}$ et de fluorescence $F_{B'}$ obtenus à partir de III, présentent tous deux un décalage vers les grandes longueurs d'ondes (environ 600 cm^{-1} pour $E_{B'}$ et

750 cm^{-1} pour $F_{B'}$) par rapport aux spectres correspondants de II. Ce déplacement peut s'expliquer par l'angle de 60 à 70° que forme le groupe phényle avec le reste de la molécule ([4]). Un phénomène analogue a déjà été observé pour le phénylanthracène et le diphénylanthracène par rapport à l'anthracène [([5]), ([6]), ([7])].

D'autre part, comme pour I ([1]), la présence de bases (dans notre cas, la triéthylamine) accélère la vitesse de réaction III→IV. Cet équilibre cétone ⇌ énol, suivi par spectrophotométrie, s'établit en quelques minutes. Le spectre d'absorption de IV obtenu de cette manière est en bon accord avec $E_{B'}$ (tableau).

De plus, en photolyse par éclairs ([8]), le radical V observé en solution dégazée à partir de III est du type cétyle : ceci indique un mécanisme de formation de IV tout à fait analogue à celui de II ([9]).

Ces considérations nous permettent d'attribuer au phénylanthranol IV le composé donnant la fluorescence B'.



Intensité des fluorescences A' (-.-), B' (-○-) et B (-+-) en fonction du temps d'irradiation.

2° *Fluorescences* A *et* A'. — Hercules ([3]) propose d'attribuer ce spectre A, qu'il nomme « 362 intermediate » au 9,16 dihydrodibenzo [*a*, *o*] pérylène VI. Son argumentation se fonde sur l'identité des spectres ultraviolets et de fluorescence du 9,10 diphénylphénanthrène VII et de VI.

Il nous semble bien que l'on doive attribuer l'émission A à un dérivé substitué de phénanthrène pour les raisons suivantes :

a. Le fait que le spectre F_A soit observé presque seul en excitant à 295 nm peut s'expliquer par la coïncidence d'un minimum du spectre d'absorption de l'anthracène avec un maximum relatif de celui du phénanthrène ([6]).

b. De plus, l'allure du spectre d'excitation de l'émission A, bien que dépendant de la concentration des diverses espèces présentes dans le milieu en ce qui concerne la zone vers 250 nm, est voisine du spectre d'excitation non corrigé de la fluorescence du phénanthrène présenté par McGlynn et coll. ([11]).

c. Les spectres ultraviolets et de fluorescence du phénanthrène et de quelques-uns de ses dérivés en solution cyclohexanique présentés par I. B. Berlman [([5]), p. 376, 377 et 379] sont également très voisins des caractéristiques de l'émission A. Le léger déplacement vers le rouge des spectres ultraviolets et de fluorescence de l'émission A par rapport à

ceux de phénanthrène (~ 1 050 cm^{-1}) pourrait donc s'expliquer par la substitution par ou plusieurs groupes phényle faiblement conjugués avec le chromophore du phénanthrène : 2 phénylphénanthrène [([5]) : 1 100 cm^{-1}]; 9,10 diphénylphénanthrène [([3]) : environ 1 000 cm^{-1}].

Cependant, la situation est tout autre en ce qui concerne la comparaison de VI avec le phénanthrène. En effet le déplacement des spectres ultraviolets et de fluorescence prévisible dans ce cas est bien plus important en raison de la forte conjugaison des deux chromophores benzéniques avec le chromophore du phénanthrène.

Par exemple, le déplacement des spectres ultraviolets des benz-fluorènes et du benzanthrène par rapport à celui du napthalène est supérieur à 3 000 cm^{-1} [([5]), p. 314, 315 et 316]. En outre, les spectres de fluorescence du rubicène et du fluoranthène sont déplacés de plus de 7 000 cm^{-1} par rapport aux spectres correspondants de l'anthracène et du naphtalène [([5]), p. 176, 356, 371 et 390].

De plus, si on transpose l'hypothèse d'Hercules ([3]) au cas de III, on doit alors attribuer la fluorescence A′ au composé VIII, ce qui ne permet pas d'expliquer le déplacement de 520 cm^{-1} de $F_{A'}$ par rapport à F_A.

Enfin, il se confirme que A doit être un photoproduit primaire de l'anthrone et non de l'anthranol puisque A n'apparaît pas sous irradiation prolongée du phénylanthranol. Il est cependant difficile, en l'état des données actuelles tant cinétiques que spectroscopiques, d'attribuer les émissions A et A′.

(*) Séance du 16 février 1976.

([1]) (*a*) T. Takemura et H. Baba, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 5311; (*b*) *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 4779.

([2]) (*a*) G. Loëber, *Acta Chim. Hung*, 40, 1964, p. 9; (*b*) *Z. Wiss. Photogr. Photophysik. Photochem.*, 59, 1965, p. 20; (*c*) *Z. Physikchem. Neue Folge*, 54, 1967, p. 73.

([3]) (*a*) S. A. Carlson et D. M. Hercules, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93/22, 1971, p. 5611; (*b*) *Photochem. Photobiol.*, 17, 1973, p. 123; (*c*) *Anal. Chem.*, 45, 1973, p. 1794; (*d*) *Anal. Chem.*, 46, 1974, p. 674.

([4]) (*a*) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience; (*b*) M. D. Sevilla et G. Wincow, *J. Physchem*, 72, 1968, p. 3645.

([5]) I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescences Spectra*, Academic Press, 1971.

([6]) H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Ed. John Wiley Sons, 1962, p. 290 et 326.

([7]) J. B. Birks et D. J. Dyson, *Proc. Roy. Soc. London*, A 275, 1963, p. 143.

([8]) J.-P. Marteel, P. Decock, P. Goudmand et P. Devolder, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1767.

([9]) N. Kanamaru et S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6905.

([10]) G. Cauquis et G. Reverdy, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1493.

([11]) T. Azumi et S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, 37, 10, 1962, p. 2413.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
U.E.R. de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des États excités
et des Radicaux libres,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

PHYSICOCHIMIE DES DIÉLECTRIQUES. — *Moments dipolaires d'une série de trithioorthoformiates.* Note (*) de MM. **Józef Hurwic**, **Daniel Olschwang** et **Nzita Pongi**, présentée par M. Paul Laffitte.

Par la méthode de Guggenheim et Smith, à la température de 25°C, ont été déterminés, dans le *n*-hexane (μ_H) et dans le benzène (μ_B) les moments dipolaires des trithioorthoformiates de méthyle ($\mu_H = 1,74$ D; $\mu_B = 1,82$ D), d'éthyle ($\mu_H = 2,01$ D; $\mu_B = 2,05$ D), de propyle ($\mu_H = 2,01$ D; $\mu_B = 2,05$ D), de butyle ($\mu_H = 2,07$ D; $\mu_B = 2,10$ D) et de phényle ($\mu_H = 2,68$ D); $\mu_B = 2,68$ D).

On connaît les moments dipolaires de différents orthoformiates [(1) à (4)]. Dans la présente Publication, on donne les résultats de l'étude diélectrochimique d'une série de trithioorthoformiates.

Les trithioorthoformiates $HC(SR)_3$ ont été préparés par action du thiol correspondant RSH sur le formiate d'éthyle en milieu chlorhydrique, suivant la méthode de Houben et Schultze (5) actualisée par Kendall (6) pour R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 et C_6H_5 et par échange fonctionnel thio-alcoxy à partir de l'orthoformiate d'éthyle et du butanethiol en présence de chlorure d'aluminium (7) pour R = C_4H_9. Les rendements sont toujours de l'ordre de 90 p. cent.

TABLEAU I

Composé	Point d'ébullition ou de fusion (°C)	Indice de réfraction	Position du proton étudié en RMN	Déplacement chimique (10^{-6})
$HC(SMe)_3$..	$É_{21}$ 116	n_D^{17} 1,580 0	$-C(SCH_3)_3$	2,20
			$>C-H$	4,70
$HC(SEt)_3$...	$É_3$ 111	n_D^{18} 1,543 1	$-C(S-CH_2-CH_3)_3$ (CH₃)	1,30
			$-C(S-CH_2-CH_3)_3$ (CH₂)	2,72
			$>C-H$	4,88
$HC(SPr)_3$...	$É_{0,15}$ 107	n_D^{19} 1,526 0	$-C(S-CH_2-CH_2-CH_3)_3$ (CH₃)	1,05
			$-C(S-CH_2-CH_2-CH_3)_3$ (CH₂ central)	1,65
			$-C(S-CH_2-CH_2-CH_3)_3$ (S–CH₂)	2,72
			$>C-H$	4,83
$HC(SBu)_3$...	$É_{0,1}$ 136	n_D^{28} 1,510 0	$-C(S-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_3$ (CH₃)	0,98
			$-C(S-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_3$ (CH₂ centraux)	1,20 à 1,90
			$-C(S-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_3$ (S–CH₂)	2,72
			$>C-H$	4,78
$HC(SPh)_3$...	F 40	–	$-C(C_6H_5)_3$	7,35
			$>C-H$	5,30

Les dérivés obtenus ont été purifiés par distillation sous vide sur une colonne à bande tournante. Leur structure et leur pureté ont été contrôlées par la détermination du point d'ébullition ou de fusion, par mesure de l'indice de réfraction ainsi que par spectroscopie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (RMN) dans le tétrachlorure de carbone. Les caractéristiques des composés étudiés sont données dans le tableau I.

La détermination du moment dipolaire a été faite dans les solutions hexaniques (μ_H) et benzéniques (μ_B) à la température de 25°C par la méthode de Guggenheim et Smith. La permittivité électrique ε par rapport au vide a été trouvée en utilisant un dipôlemètre « DM 01 W.T.W. » étalonné à l'aide du benzène, du *n*-hexane, du *n*-heptane, du cyclohexane et du dioxanne. L'indice n_D^2 de réfraction pour la raie D du sodium a été mesurée

TABLEAU II

Trithioorthoformiate de méthyle $HC(SMe)_3$

Dans le *n*-hexane			Dans le benzène		
$w_2 . 10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1) . 10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2) . 10^3$	$w_2 . 10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1) . 10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2) . 10^3$
2,335 3	4	1,1	1,994 0	6	1,2
4,667 6	8	1,6	4,397 2	12	1,8
7,968 7	14	2,7	6,296 1	16	2,3
11,092 8	18	3,6	8,803 1	24	2,7
14,730 0	24	4,7	11,169 2	29	3,3
17,439 0	29	6,0	14,810 7	39	3,9
	$a_\varepsilon = 1,66$; $a_n = 0,33$			$a_\varepsilon = 2,64$; $a_n = 0,30$	
	$\mu_H = 1,74$ D			$\mu_B = 1,82$ D	

TABLEAU III

Trithioorthoformiate d'éthyle $HC(SEt)_3$

Dans le *n*-hexane			Dans le benzène		
$w_2 . 10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1) . 10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2) . 10^3$	$w_2 . 10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1) . 10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2) . 10^3$
2,318 3	4	0,8	2,670 6	6	1,2
5,390 7	10	1,6	5,489 9	14	1,5
7,828 2	14	2,5	8,272 7	21	1,8
10,535 6	18	3,6	10,930 8	28	2,4
13,938 2	24	4,4	13,350 0	35	3,0
17,144 1	29	5,5	16,192 6	42	3,6
	$a_\varepsilon = 1,72$; $a_n = 0,32$			$a_\varepsilon = 2,58$; $a_n = 0,23$	
	$\mu_H = 2,01$ D			$\mu_B = 2,05$ D	

en se servant d'un réfractomètre « O.P.L. » à prismes interchangeables. Dans le domaine de concentrations étudiées, ε et n_D^2 représentent des fonctions pratiquement linéaires de la fraction molaire w_2 du soluté. Pour trouver les coefficients a_ε et a_n des droites correspondantes, on a appliqué la méthode des moindres carrés

$$a_\varepsilon = \frac{\sum_i (w_2)_i (\varepsilon-\varepsilon_1)_i}{\sum_i (w_2)_i^2}; \qquad a_n = \frac{\sum_i (w_2)_i (n_D^2-n_{D1}^2)_i}{\sum_i (w_2)_i^2},$$

l'indice « 1 » correspondant au solvant. Le procédé expérimental et les formules utilisés sont expliqués ailleurs ([8]). L'erreur de la détermination est estimée ici, en moyenne, à 0,03 D. Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux II-VI.

TABLEAU IV

Trithioorthoformiate de n-propyle HC $(SPr)_3$

Dans le *n*-hexane			Dans le benzène		
$w_2.10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1).10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2).10^3$	$w_2.10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1).10^3$	$(n_D-n_{D1}^2).10^3$
2,373 6	4	1,6	2,409 0	5	0,9
5,139 3	9	2,5	5,275 4	10	1,2
8,096 7	13	3,3	7,915 6	16	1,5
10,635 5	17	4,4	10,595 7	22	1,8
13,652 7	21	5,2	12,639 7	27	2,4
17,278 2	25	6,0	16,322 1	35	3,0
	$a_\varepsilon = 1,52$; $a_n = 0,38$			$a_\varepsilon = 2,11$; $a_n = 0,19$	
	$\mu_H = 2,01$ D			$\mu_B = 2,05$ D	

TABLEAU V

Trithioorthoformiate de n-butyle HC $(SBu)_3$

Dans le *n*-hexane			Dans le benzène		
$w_2.10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1).10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2).10^3$	$w_2.10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1).10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2).10^3$
3,113 1	4	1,1	2,451 8	5	0,6
7,581 3	11	1,9	4,193 4	8	0,9
11,382 4	16	3,3	5,807 5	11	1,2
16,204 8	21	5,5	7,746 9	15	1,5
	$a_\varepsilon = 1,35$; $a_n = 0,31$			$a_\varepsilon = 1,93$; $a_n = 0,20$	
	$\mu_H = 2,07$ D ([a])			$\mu_B = 2,10$ D	

([a]) Cette valeur est en accord avec celle de (2,12 ± 0,03) D obtenue précédemment ([4]).

TABLEAU VI

Trithioorthoformiate de phényle HC $(SPh)_3$

Dans le *n*-hexane			Dans le benzène		
$w_2.10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1).10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2).10^3$	$w_2.10^3$	$(\varepsilon-\varepsilon_1).10^3$	$(n_D^2-n_{D1}^2).10^3$
1,889 9	3	1,6	2,143 7	5	1,2
3,360 7	7	2,5	2,932 1	8	1,5
5,333 0	9	3,3	4,136 3	12	2,1
6,797 7	15	3,8	5,615 0	16	2,7
8,308 9	18	4,7	7,003 1	20	3,9
10,668 3	21	6,6	8,691 7	25	5,1
	$a_\varepsilon = 2,03$; $a_n = 0,60$			$a_\varepsilon = 2,85$; $a_n = 0,55$	
	$\mu_H = 2,68$ D			$\mu_B = 2,68$ D ([a])	

([a]) Cette valeur est en très bon accord avec celle de 2,71 D publiée par Lumbroso et coll. ([3]).

Les valeurs du moment dipolaire de tous les composés étudiés sont pratiquement identiques dans le *n*-hexane et dans le benzène. Les trithioorthoformiates d'éthyle, de *n*-propyle et de *n*-butyle, à cause de la similitude de ces trois groupes alcoyle, possèdent

presque le même moment dipolaire, 2 D environ. Le moment du trithioorthoformiate de méthyle est un peu inférieur (1,8 D) et celui du trithioorthoformiate de phényle supérieur (2,7 D).

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) B. A. Arbouzov et T. G. Chavcha-Tolkatcheva, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel khim Nuak*, 1954, p. 614.
(2) M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre et A. N. Singh, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3523.
(3) C. Pigenet, G. Jeminet et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1587.
(4) J. Hurwic, D. Olschwang et M. Gentil, *J. Chim. phys.*, 73, 1976, p. 115.
(5) J. Houben et K. M. L. Schultze, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 3235.
(6) J. D. Kendall et J. R. Majer, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 687.
(7) C. Feugeas et D. Olschwang, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 325.
(8) J. Hurwic, *L'Actualité chimique*, n° 6, 1975, p. 5.

U.E.R. de Chimie,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 03.

CATALYSE. — *Activité et utilisation de l'oxyde de zinc comme catalyseur de l'isomérisation et de l'hydrogénation des butènes.* Note (*) de M. **Jean-Michel Frénial**, présentée par M. Georges Champetier.

L'activité de l'oxyde de zinc, catalyseur de l'isomérisation et de l'hydrogénation des butènes, est liée à son activation thermique préalable sous vide poussé. Des espèces intermédiaires chimisorbées désactivent le catalyseur lors de l'hydrogénation. L'isomérisation des butènes se fait sans modification du squelette carboné. L'hydrogénation de l'isobutène conduit à l'isobutane, celle des *n*-butènes au *n*-butane.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dont les propriétés catalytiques pour l'hydrogénation de l'éthylène [(1), (2)] et du propène (3) et pour l'isomérisation des oléfines [(4), (5)] sont actuellement bien établies. Cependant des divergences importantes sur les conditions de son activité et de son emploi apparaissent dans des travaux récents [(2) à (5)].

Dans le but de préciser les conditions d'utilisation de l'oxyde de zinc pour l'hydrogénation et l'isomérisation des butènes, nous avons entrepris une étude expérimentale des facteurs influençant l'apparition et le maintien de son activité catalytique. Des expériences d'isomérisation et d'hydrogénation réalisées dans un réacteur statique ont permis de mettre en évidence les caractères fondamentaux de cette activité.

1° La question de l'activation du catalyseur est fondamentale. D'après Teichner et coll. [(1), (2), (3)] l'activation thermique sous vide de ZnO, conduisant à un oxyde non-stœchiométrique, est une condition nécessaire de l'activité catalytique dans l'hydrogénation. Par contre la nécessité de cette non-stœchiométrie n'apparaît pas dans les travaux de Dent et Kokes [(4), (5)] sur l'isomérisation et l'hydrogénation des butènes en présence d'oxyde de zinc.

Ce problème a été étudié expérimentalement pour l'isomérisation et l'hydrogénation des oléfines. L'oxyde de zinc est préparé *in situ* par deshydratation sous vide de l'hydroxyde à 110°C (6). L'activation thermique de l'oxyde est réalisée sous vide poussé (10^{-6} Torr) pendant 15 h à 400°C. L'activation ne se produit pas au-dessous de 250°C.

(*a*) Entre 110 et 250°C, lorsque du butène-1 est introduit sur de l'oxyde de zinc non traité sous vide à 400°C, aucune isomérisation n'est observée après 24 h de contact.

A 110°C, lorsque le butène-1 est mis en contact avec de l'oxyde de zinc préalablement activé, l'isomérisation est mise en évidence et suivie par chromatographie en phase gazeuse.

(*b*) L'hydrogénation d'un mélange équimoléculaire de n-butène et d'hydrogène ne se produit pas sur l'oxyde de zinc pur stœchiométrique à 240°C et au-dessous de cette température. Lorsque le mélange butène-hydrogène est introduit sur l'oxyde activé les chromatogrammes montrent la formation de butane; la réaction est suivie par la diminution de pression au cours du temps.

L'activation préalable de l'oxyde de zinc, créant une non-stœchiométrie au moins superficielle, apparaît donc comme une condition nécessaire pour que se manifeste son activité catalytique dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation des butènes.

2° Des activités catalytiques rigoureusement semblables sont observées quand, dans les mêmes conditions, chaque expérience est réalisée avec des échantillons frais du catalyseur. Mais, si le même échantillon d'oxyde de zinc activé est employé pour des essais successifs, des modifications de son activité apparaissent.

(*a*) Du butène-1, sous 100 Torr, est introduit sur le catalyseur frais à 300°C. La disparition progressive du butène-1 est suivie pendant 1 h par chromatographie en phase vapeur, ce qui permet de déterminer le temps, $t_{50\%}$, correspondant à l'isomérisation de 50 % du butène-1. Puis le catalyseur est mis sous vide pendant 30 mn. Du butène-1 pur est à nouveau introduit. Les résultats du tableau montrent qu'après 6 essais successifs, le catalyseur conserve sensiblement son activité initiale. Il en est de même si le butène-1 est resté en contact 15 h avec le catalyseur.

Il n'y a donc pas désactivation ou empoisonnement du catalyseur pour la réaction d'isomérisation. La tendance à la diminution de l'activité correspond au vieillissement normalement observé pour tout catalyseur sous diverses influences.

(*b*) Une série d'expériences d'hydrogénation des butènes a permis les constatations suivantes :

1° au terme d'une hydrogénation de butène-1 à 300°C, le catalyseur est mis sous vide à cette température. Un nouveau mélange réactionnel est introduit. Une forte diminution de l'activité est observée. L'activité est moins abaissée si l'action du vide est prolongée pendant 15 h. Enfin, si le catalyseur est désorbé à 400°C pendant 15 h, l'activité catalytique redevient relativement proche de celle du catalyseur frais;

2° après une hydrogénation de butène-1 à 300°C et mise sous vide du catalyseur, du butène-1 pur est introduit. L'activité isomérisante du catalyseur est très proche de celle d'un échantillon frais (tableau).

TABLEAU

Échantillon de ZnO	$t_{50\%}$ *s* à 300°C
Frais	300
Après 1 essai	270
Après 2 essais	360
Après 3 essais	390
Après 4 essais	330
Après 5 essais	390
Frais	270
Après 15 h dans le butène-1	360
Après 4 h d'hydrogénation du butène-1	360

Un phénomène d'empoisonnement ou de désactivation du catalyseur se manifeste donc sélectivement pour l'hydrogénation.

L'ensemble de ces expériences permet d'écarter l'hypothèse d'un empoisonnement de la surface catalytique par l'oléfine adsorbée. Un traitement préalable du catalyseur par l'hydrogène n'ayant pas d'influence sur l'activité catalytique, nous sommes conduit à admettre que la désactivation observée est due à des espèces chimisorbées intermédiaires dans l'hydrogénation.

Dans tous les cas une restauration complète de l'activité catalytique pour l'isomérisation et pour l'hydrogénation est obtenue par traitement du catalyseur dans l'oxygène, sous 160 Torr à 400°C pendant 15 h, suivi par une activation sous vide (10^{-6} Torr) à cette même température.

3° (*a*) En présence d'oxyde de zinc activé, les essais d'isomérisation à 300°C effectués à partir de chaque butène pur ont montré :

– que l'isobutène ne subit aucune modification après 24 h de contact;

– que chaque *n*-butène conduit à un mélange, évoluant au cours du temps jusqu'à l'équilibre thermodynamique, de butène-1, de *cis*-butène-2 et de *trans*-butène-2.

Ces expériences indiquent que l'oxyde de zinc catalyse la migration de la double liaison et l'isomérisation géométrique *cis-trans*. Mais il ne modifie pas le squelette carboné.

(*b*) A 300°C, les essais d'hydrogénation à partir de mélanges équimoléculaires d'oléfine et d'hydrogène conduisent à distinguer deux cas :

1° l'isobutène conduit exclusivement à l'isobutane;

2° le butane normal est le seul produit formé à partir des *n*-butènes dont les 3 isomères se forment rapidement dès le début de la réaction.

L'ensemble des expériences présentées précédemment permet de dégager trois conclusions importantes :

1° la non-stœchiométrie de l'oxyde de zinc, obtenue par traitement de ce solide sous vide à 400°C, est une condition indispensable pour que se manifeste son activité isomérisante et hydrogénante;

2° l'isomérisation des butènes en présence de l'oxyde de zinc se produit sans modification du squelette carboné. Elle n'est donc effective que pour les *n*-butènes.

3° L'isobutène est hydrogéné en isobutane. Les *n*-butènes conduisent au *n*-butane.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) J. AIGUEPERSE et S. J. TEICHNER, *J. Catal.*, 2, 1963, p. 359.
(2) F. BOZON-VERDURAZ et S. J. TEICHNER, *J. Catal.*, 11, 1968, p. 7.
(3) B. CHASSAING, *Thèse 3e Cycle*, Clermont-Ferrand, 1969.
(4) A. L. DENT et R. J. KOKES, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 487.
(5) R. J. KOKES et A. L. DENT, *Adv. in Catal.*, 22, 1972, p. 1.
(6) (*a*) J. AIGUEPERSE, B. M. ARGHIROPOULOS et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 550; (*b*) J. AIGUEPERSE et S. J. TEICHNER, *Ann. chim.*, 7, 1962, p. 13.

Groupe de Recherche de Chimie organique 2,
U.E.R. de Sciences exactes et naturelles,
24, *avenue des Landais,*
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Méthode travaillant avec l'inversion du sens du gaz vecteur (backflushing) et une programmation linéaire de la température durant le sens direct et une programmation du gradient longitudinal positif de température durant le sens inverse du gaz vecteur.* Note (*) de MM. **Pierre Le Parlouer**, **Bernard Boinon** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Gaston Charlot.

Une nouvelle méthode de chromatographie en phase gazeuse est présentée. Elle est réalisée par un couplage des trois méthodes : l'inversion du sens du gaz vecteur, la programmation de température, et la programmation d'un gradient longitudinal positif de température.

Durant le sens direct du gaz, le soluté subit la programmation de température pendant le temps t_{bf}. A t_{bf}, simultanément sont réalisés l'inversion du sens du gaz, l'arrêt de la programmation de température et la programmation d'un gradient longitudinal positif de température.

Cette méthode possède les avantages des trois méthodes couplées : un grand nombre de solutés élués avec le sens direct, solutés peu volatils élués à basse température avec des temps assez courts, bonne efficacité de séparation des solutés peu volatils élués avec l'inversion et le gradient de température.

La méthode de base choisie est la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (back flushing) [(1), (2)]. Durant le sens direct du gaz vecteur, la programmation de température fonctionne dès l'injection du soluté. Au temps tbf est réalisée simultanément l'in-

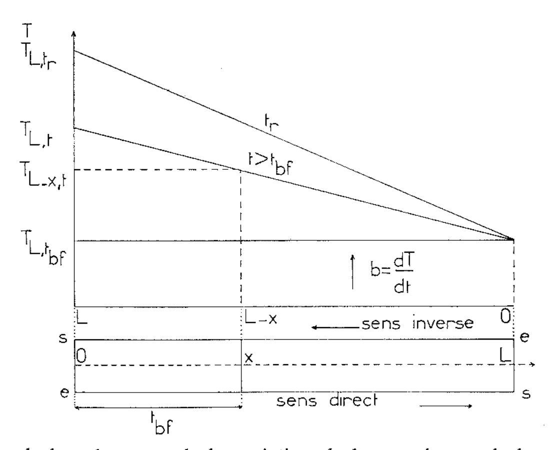


Fig. 1. — Schéma de la colonne et de la variation de la température le long de la colonne.

version du sens du gaz vecteur, l'arrêt de la programmation de la température et le démarrage de la programmation d'un gradient longitudinal positif (3) de température (*fig.* 1).

Les hypothèses simplificatrices sont faites : le gaz et les vapeurs se comportent comme des gaz parfaits.

La propagation du gaz obéit à la loi de Darcy. L'équilibre thermique et l'équilibre thermodynamique des solutions sont réalisés.

Élution avec le sens direct du gaz vecteur. — La vitesse de propagation du soluté est définie par la relation classique (1), en tenant compte des hypothèses.

$$\frac{dx}{dt} = U_x R_{FT} = \frac{U_s P_s}{P_x} R_{FT}, \qquad (1)$$

dans laquelle la pression P_x à l'abscisse x du gaz est

(2) $$P_x = \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{1/2},$$

en appelant U_s et P_s la vitesse linéaire et la pression du gaz vecteur à la sortie, U_x et P_x les valeurs correspondantes à l'abscisse x, et P_e la pression à l'entrée de la colonne.

Le facteur de rétention R_{FT} varie avec la température T selon la relation (3) :

(3) $$R_{FT} = \left[1 + A \exp \frac{\overline{\Delta H_v^0}}{RT}\right]^{-1}.$$

A étant une constante caractéristique du soluté, R la constante des gaz parfaits ΔH_v^0 est l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté dans la solution.

L'intégration de l'équation (1) réalisée en tenant compte de la relation (2), entre les bornes O et X de l'abscisse de la colonne, permet de calculer la valeur de l'abscisse X atteinte par le soluté au temps t_{bf} :

(4) $$\frac{t_{gv}}{P_e^3 - P_s^3}[P_e^3 - P_x^3] = \frac{1}{b}\int_{T_0}^{Ttbf} R_{FT}\, dT.$$

t_{gv} est le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne, b est la vitesse de la programmation de la température.

La température de la colonne au temps t_{bf}, T_{bf}, est déterminée par la relation évidente :

(5) $$T_{bf} = T_0 + b\, t_{bf}.$$

Élution avec le sens inverse et le gradient de température. — Avec notre méthode, la température $T_{L-x,t}$ au temps t et à l'abscisse x est reliée à la température T_{bf} et à la vitesse V de programmation du gradient longitudinal de température

(6) $$T_{L-x,t} = T_{L,tbf} + V\, t\, x.$$

La température peut s'exprimer par la différentielle totale :

(7) $$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t dx + \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x dt = V\, t\, dx + V\, x\, dt.$$

En admettant que la vitesse du gaz vecteur est constante le long de la colonne de longueur L, on peut écrire

(8) $$\frac{dx}{dt} = \frac{L}{t_{rT}},$$

en appelant t_{rT} le temps de rétention du soluté à la température T.

La combinaison des relations (6), (7) et (8) permet d'obtenir la relation différentielle (9) :

(9) $$\frac{dT}{dx} = \frac{V}{L^2} t_{rT}\, x + \frac{T_{L-x,t} - T_{L,t_{bf}}}{x}.$$

L'intégration numérique de l'équation (9), avec la méthode de Runge-Kutta, entre les bornes $L-x$ à L pour l'abscisse, et $T_{L\, t_{bf}}$ à T_{L,t_r} permet de calculer la température $T_{L-x,t}$ pour chaque couple (x, t) et notamment la température de rétention du soluté T_{L,t_r}.

Le temps t'_r nécessaire au soluté pour parcourir l'abscisse x de la colonne en sens inverse est calculé en utilisant l'équation (6) :

$$(6')\, t'_r = \frac{T_{L-x,t} - T_{L,t_{bf}}}{VL}.$$

Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7, avec programmation de température, et la vanne de « backflushing ». Colonne : acier, longueur 2 m, et diamètre intérieur 4 mm. Phase stationnaire : silicone S E 30 (20 %) sur Gas Chrom R 60/80 mesh.

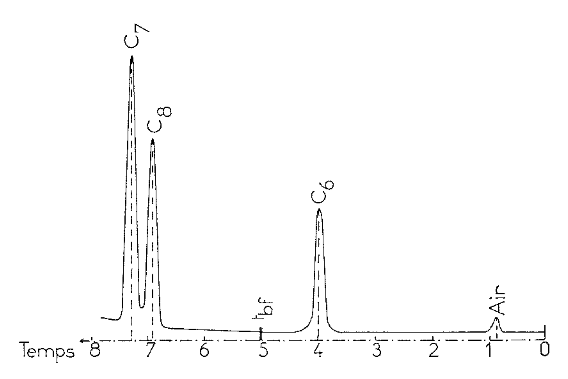


Fig. 2. — Chromatogramme réalisé avec notre méthode. Temps (minutes).
$T_0 = 76°C$; $t_{bf} = 300$ s; $b = 0{,}17°C/s$; $V = 0{,}15°C/m.s$.

Gaz vecteur : hydrogène, $P_e = 1{,}81$ atm, $P_s = 1{,}38$ atm. T_0 76°C, b 0,17°C/s, V 0,15°C/m.s.

Le gradient longitudinal de température est réalisé avec un fil résistant de 12,5 Ω/m, isolé et enroulé autour de la colonne de façon convenable [3]. La programmation linéaire du gradient est obtenue à l'aide d'une tension électrique variable.

Les valeurs calculées des temps t'_r coïncident assez bien avec les valeurs expérimentales correspondantes (tableau). Nous avons représenté aussi la valeur de l'abscisse x de chaque soluté au temps t_{bf}.

TABLEAU

Valeur des temps de rétention des solutés (s)

Alcanes		C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
x_{bf}		–	151,2	78,4	39,9	22,2
t_{bf}	val. exp	236,2	159,8	117,6	110,9	102,9
	val. th	236,3	158,1	116,1	100,4	92,4

Il nous a paru intéressant de comparer la méthode couplant l'inversion isotherme du sens du gaz et la programmation de température durant le sens direct (*fig.* 3) avec notre méthode (*fig.* 2).

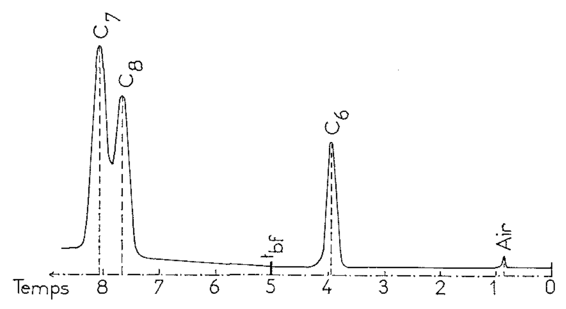


Fig. 3. — Chromatogramme réalisé avec la méthode couplant l'inversion du sens du gaz vecteur et la programmation de température durant le sens direct.
$T_o = 76°C$; $t_{bf} = 300$ s; $b = 0,17°C/s$.

On constate aisément que notre méthode permet d'obtenir les trois avantages pour les solutés qui ont subi l'inversion : un gain de temps, un affinement des pics, une séparation bien améliorée.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) R. Villalobos, R. O. Brace et J. Johns, *Int. Sym. Gas Chromatography*, 2nd, juin 1959, Academic Press, New-York.

(2) J. M. Vergnaud, E. Degeorges et J. Normand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1904.

(3) M. Coudert et J. M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 54, 1971, p. 1.

U.E.R. de Sciences,
Département Chimie,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Influence des bandes chaudes sur l'analyse du profil de la bande ν_1 des haloformes liquides.* Note (*) de M. **Claude Brodbeck**, Mme **Inga Rossi**, MM. **Nguyen-Van-Thanh** et **Andreas Ruoff**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'analyse des profils de bande infrarouge et Raman par la méthode des fonctions de corrélation est rendue délicate par la présence non négligeable de bandes chaudes. On montre que, dans le cas des vibrations C-H et C-D des haloformes $CHCl_3$, $CHBr_3$, $CDCl_3$ et $CDBr_3$, la position et l'intensité des bandes chaudes n'affectent pas la mesure des temps de relaxation.

Depuis quelques années de nombreux travaux concernant l'étude des relaxations vibrationnelle et orientationnelle en phase liquide ont été effectués à partir des spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman ([1]). Cependant plusieurs problèmes liés à l'analyse des spectres n'ont pas été résolus, en particulier, la présence de bandes chaudes. Il arrive que, dans certains cas, ces bandes chaudes ont un centre de bande très proche de celui de la bande fondamentale. Il faut alors que le type de symétrie de ces bandes soit le même que celui de la fondamentale et que les structures rotationnelles soient très peu différentes pour que l'influence des bandes chaudes sur les fonctions de corrélation et sur la détermination des temps de relaxation qui en découle, soit négligeable. Dans ce qui suit, nous montrons qu'il en est ainsi pour la fondamentale ν_1 et la bande harmonique $2\,\nu_1$ des molécules toupies symétriques $CHCl_3$, $CHBr_3$, $CDCl_3$ et $CDBr_3$.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge des bandes parallèles ν_1 et $2\,\nu_1$ de ces haloformes, à l'état liquide, à l'aide d'un spectromètre de type « Pfund » dont la fonction d'appareil a une demi-largeur à mi-hauteur égale à $0{,}5\ \text{cm}^{-1}$ dans le domaine des fondamentales étudiées. Les profils normalisés sont présentés sur la figure 1. Nous y avons ajouté le profil normalisé de la bande de diffusion Raman isotrope provenant d'un précédent travail ([2]).

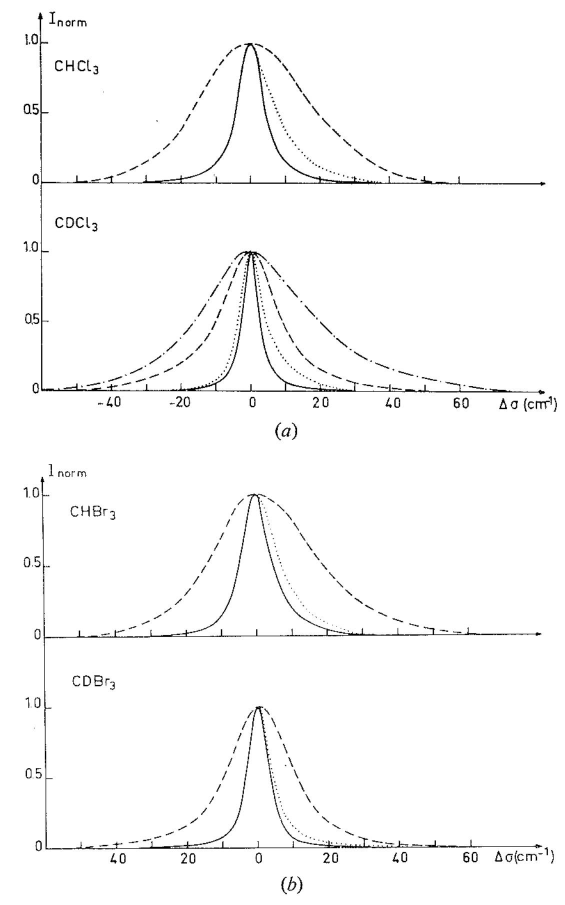
POSITION DES BANDES CHAUDES. — Les bandes chaudes les plus intenses qui accompagnent ν_1 sont $(\nu_1+\nu_6-\nu_6)$, $(\nu_1+2\,\nu_6-2\,\nu_6)$ et $(\nu_1+\nu_3-\nu_3)$. Les centres d'une bande chaude $(v_i\,\nu_i+v_k\,\nu_k-v_k\,\nu_k)$ et de la bande $(v_i\,\nu_i)$ ne coïncident pas exactement à cause du couplage entre les deux vibrations. L'écart entre les nombres d'onde des centres de bande s'écrit en première approximation ([3]) :

$$(v_i\,\nu_i+v_k\,\nu_k-v_k\,\nu_k)^{(0)}-(v_i\,\nu_i)^{(0)} = x_{ik}\,v_i\,v_k.$$

On obtient respectivement x_{16}, $2\,x_{16}$ et x_{13} pour les bandes chaudes $(\nu_1+\nu_6-\nu_6)$, $(\nu_1+2\,\nu_6-2\,\nu_6)$ et $(\nu_1+\nu_3-\nu_3)$. Les résultats pour les molécules d'haloformes à l'état gazeux sont donnés dans le tableau I. Dans le cas des bandes chaudes associées à la bande $2\,\nu_1$ les écarts sont doublés.

ÉLÉMENTS MATRICIELS DES BANDES CHAUDES. — D'après les règles de sélection rovibrationnelles des molécules du groupe C_{3v}, les bandes chaudes mentionnées ci-dessus se composent de bandes parallèles ($\Delta l = \Delta K = 0$) de type de symétrie A_1 et de bandes perpendiculaires ($\Delta l \neq 0$, $\Delta K = 3\,p+\Delta l$, p entier, $\Delta K = \pm 1$ en infrarouge, $\Delta K = \pm 1$ et ± 2 en Raman) de type E.

Infrarouge. — La composante M_z, projection du moment dipolaire sur l'axe de symétrie ternaire C_3 de la molécule appartient à la représentation totalement symétrique A_1 et



Spectres infrarouges normalisés de la bande ν_1 et de ses harmoniques pour $CHCl_3$ et $CDCl_3$ (*a*), $CHBr_3$ et $CDBr_3$ (*b*) à l'état liquide. Le spectre Raman isotrope est inclus à titre de comparaison. (-) ν_1 Raman, (. . .) ν_1 infrarouge, (- - -) 2 ν_1 infrarouge, (-·-·-) 3 ν_1 infrarouge.

est associée à une bande parallèle. En supposant les vibrations harmoniques et en utilisant un développement limité au premier degré de M_z en fonction des coordonnées normales ξ_j, seul le terme $(\partial M_z/\partial \xi_1)_0\, \xi_1$ conduit à un élément matriciel vibrationnel non nul $\langle v_1 = 1 \mid \xi_1 \mid v_1 = 0 \rangle$, qui est celui associé à la vibration ν_1. En considérant un développement limité de degré supérieur à un, les termes suivants qui donnent lieu à des éléments matriciels vibrationnels non nuls sont :

$$(\partial^3 M_z/\partial \xi_1^3)_0\, \xi_1^3$$

et soit

$$(\partial^3 M_z/\partial \xi_1\, \partial \xi_3^2)_0\, \xi_1\, \xi_3^2,$$

soit

$$(\partial^3 M_z/\partial \xi_1\, \partial \xi_6^2)_0\, \xi_1 (\xi_{61}^2 + \xi_{62}^2).$$

respectivement pour les transitions chaudes ($\nu_1+\nu_3-\nu_3$) et ($\nu_1+n\,\nu_6-n\,\nu_6$). En général, on ignore les grandeurs relatives des valeurs à l'équilibre de la dérivée $\partial M_z/\partial\xi_1$ et des dérivées supérieures, néanmoins on suppose raisonnablement que ces dernières sont négligeables.

Les bandes perpendiculaires font intervenir les composantes M_x et M_y, de type de symétrie E, dont les développements limités au premier degré ne comportent pas de terme en ξ_1 ; les éléments matriciels vibrationnels de M_x et M_y relatifs aux bandes chaudes évoquées dans ce travail sont donc nuls. Il en résulte qu'en première approximation,

TABLEAU I

Constantes moléculaires et intensités relatives des bandes chaudes à 300 K

	$CHCl_3$	$CDCl_3$	$CHBr_3$	$CDBr_3$
ν_6 (cm^{-1})	259,9 (4)	258,8 (4)	155,4 liq (5)	155,1 liq (5)
ν_3 (cm^{-1})	366,8 (4)	364,2 (4)	223,2 liq (5)	222,3 liq (5)
ν_1 (cm^{-1})	3 034,2 (4)	2 264,8 (4)	3 049,8 (5)	2 272,5 (5)
$2\nu_1$ (cm^{-1})	5 941,44 (6)	4 460,63 (7)	5 964,9 (6)	–
x_{13} (cm^{-1})	0,98 (8)	0,37 (8)	–	–
x_{16} (cm^{-1})	0,31 (8)	0,15 (8)	–	–
$I(\nu_1+\nu_3-\nu_3)/I(\nu_1)$	0,17	0,17	0,34	0,35
$I(\nu_1+\nu_6-\nu_6)/I(\nu_1)$	0,58	0,58	0,96	0,96
$I(\nu_1+2\nu_6-2\nu_6)/I(\nu_1)$	0,25	0,25	0,68	0,69

TABLEAU II

Composantes parallèles des transitions chaudes

Bandes chaudes	$\nu_1+\nu_6-\nu_6$	$\nu_1+2\,\nu_6-2\,\nu_6$	$\nu_1+\nu_3-\nu_3$
$\lvert l' \rvert = \lvert l'' \rvert$	1	0-2	0
g_k	2	3	1

seules les composantes parallèles participent à l'intensité des bandes chaudes et qu'ainsi les éléments matriciels vibrationnels et rotationnels de ces bandes chaudes sont égaux à ceux de la bande fondamentale ν_1. Le nombre de bandes parallèles ($\Delta l = 0$, $l = 0$) et de bandes parallèles à structure perpendiculaire ($\Delta l = 0$, $l \neq 0$) est égal au degré de dégénérescence g du niveau vibrationnel de départ de la transition, soit $g = v+1$. Avec une bonne approximation l'intensité de ces bandes est égale à

$$g_k \left| \langle v_1 = 1 \,|\, \xi_1 \,|\, v_1 = 0 \rangle \right|^2 \exp\left[-hcv_k\,\nu_k/k\mathrm{T}\right],$$

d'où

$$\mathrm{I}(\nu_1+v_k\,\nu_k-v_k\,\nu_k) = \mathrm{I}(\nu_1)\,g_k \exp\left[-hcv_k\,\nu_k/k\mathrm{T}\right].$$

Un raisonnement analogue nous montrerait que ces résultats sont applicables aux bandes chaudes ($2\,\nu_1+v_k\,\nu_k-v_k\,\nu_k$) puisque la bande ($2\,\nu_1$) est aussi du type A_1.

Raman. — Les conclusions relatives à l'absorption infrarouge sont valables pour la diffusion Raman à condition de considérer, à la place de M_z, les composantes du tenseur de polarisabilité α_{zz} et ($\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$) qui appartiennent à la représentation A_1.

INTENSITÉ DES BANDES CHAUDES. — Les différentes composantes parallèles actives de la bande chaude figurent dans le tableau II.

Le rapport des intensités prend les valeurs indiquées dans le tableau I. On obtient les mêmes valeurs pour les bandes chaudes de la bande ($2\nu_1$).

On constate que la contribution des bandes chaudes peut être importante, mais le fait qu'elles aient même type de symétrie et approximativement même centre de bande que la bande fondamentale entraine qu'elles ont peu d'influence sur la détermination de la relaxation rotationnelle.

La résolvance du spectromètre utilisé montre que l'écart des centres de bande à l'état liquide est du même ordre de grandeur qu'à l'état gazeux. En conséquence on peut afiirmer que les bandes chaudes ($v_1\,\nu_1 + v_k\,\nu_k - v_k\,\nu_k$) ne modifient pas le profil des bandes ($v_1\,\nu_1$) du chloroforme et du bromoforme liquides.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) Cf. *Molecular Motions in Liquids*, J. LASCOMBE éd. (D. Reidel), 1974.

(2) A. RUOFF, I. ROSSI-SONNICHSEN, C. BRODBECK et NGUYEN-VAN-THANH, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 997.

(3) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure II*, Van Nostrand Co. Inc., 1959, p. 210.

(4) A. RUOFF et H. BÜRGER, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 989.

(5) H. BÜRGER et J. CICHON, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 2191.

(6) I. ROSSI, NGUYEN-VAN-THANH et C. HAEUSLER, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3319.

(7) R. ANTTILA, *Ann. Acad. Sc. Fenn.*, 254 A, 1967, p. 7.

(8) A. RUOFF, *Mol. Phys.*, 19, 1970, p. 23.

C. B., I. R. et N.-V.-T. :
Laboratoire d'Infrarouge,
associé au C.N.R.S.,
Université de Paris-Sud,
Bât. 350,
91405 *Orsay Cedex;*

A. R. :
Sektion für Schwingungsspektroskopie,
Universität Ulm,
D-7900 *Ulm.*

CHIMIE DES SOLIDES. – *Synthèse et étude de composés fluorés du cuivre tétravalent.* Note (*) de MM. **Philippe Sorbe**, **Jean Grannec**, **Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Les phases Rb_2CuF_6 et Cs_2CuF_6 ont pu être synthétisées sous pression élevée de fluor. Elles possèdent une structure cubique de type K_2PtCl_6. L'étude magnétique montre que le cuivre + IV (d^7) possède à basse température une configuration à spin faible.

Au cours d'une étude antérieure nous avons préparé de nouveaux fluorures ternaires du nickel et du cuivre trivalents de compositions Na_3NiF_6 et Na_3CuF_6 (1). Plus récemment ce travail a été étendu à d'autres composés du cuivre +III de formule

$$M_2NaCuF_6\,(M = K, Rb, Cs) \text{ et } Rb_2M'CuF_6\,(M' = Li, K)\,(^2).$$

Quelques travaux relatifs au degré d'oxydation +IV du cobalt et du nickel au sein de composés fluorés [(3) à (6)] nous ont incités à nous intéresser au cuivre +IV. L'objectif que nous nous étions fixé était de préparer des phases de type M_2CuF_6 sous très forte pression de fluor. Nous avons entrepris ce travail avec les alcalins les plus lourds qui, en donnant avec le fluor des liaisons particulièrement ioniques, renforcent la covalence de la liaison élément de transition-fluor, stabilisant ainsi les ions à leur degré d'oxydation maximal. Nous comparerons dans le cas du césium nos résultats à ceux obtenus précédemment par W. Harnischmacher et R. Hoppe (7).

PRÉPARATION. — Après broyage en boîte à gants sèche, le mélange en proportions stœchiométriques des fluorures binaires est chauffé à 500°C sous 2 bar de fluor suivant le processus réactionnel

$$2\,MF + CuF_2 + F_2 \rightarrow M_2CuF_6 \qquad (M = Rb, Cs).$$

La réaction étant incomplète, le produit obtenu est soumis à une seconde chauffe à la même température sous une pression de 230 bar pour le césium et de 300 bar pour le rubidium. Ces manipulations ont été réalisées dans une unité de fluoration sous pression décrite précédemment (8).

TABLEAU I

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I₀	*h k l*	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I₀
2 2 0	3,138	3,119	TF	4 4 4	1,281	1,279	f
2 2 2	2,562	2,547	M	6 4 2	1,186	1,184	MF
4 0 0	2,219	2,207	M	6 6 0	1,046	1,046	f
4 2 0	1,985	1,974	MF	8 4 0	0,992 4	0,991 8	tf
4 2 2	1,812	1,803	F	8 4 2	0,968 5	0,968 5	tf
4 4 0	1,569	1,565	M	6 6 4	0,946 2	0,946 1	f
4 4 2 / 6 0 0	1,479	1,474	f	8 4 4	0,905 9	0,905 9	tf
6 2 0	1,403	1,399	Mf	8 6 2 / 10 2 0	0,870 4	0,870 4	Mf
6 2 2	1,338	1,334	f	10 4 2	0,810 3	0,810 2	Mf

Les produits obtenus de couleur orange vif pour le césium et marron pour le rubidium sont détruits instantanément par la vapeur d'eau atmosphérique. Par ailleurs ils subissent sous vide une perte de fluor dès la température ordinaire. Leur manipulation demande donc des précautions exceptionnelles.

TABLEAU II

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I$_0$	*h k l*	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I$_0$
2 2 0	2,976	2,988	TF	6 6 0	0,992 3	0,992 0	f
2 2 2	2,431	2,443	M	8 4 0	0,941 4	0,941 4	tf
4 0 0	2,105	2,103	F	8 4 2	0,918 7	0,918 7	tf
4 2 0	1,883	1,880	tf	6 6 4	0,897 6	0,897 6	f
4 2 2	1,719	1,723	F	8 4 4	0,859 4	0,859 4	tf
4 4 0	1,488	1,490	M	10 2 0 } 8 6 2 }	0,825 6	0,825 6	f
6 2 0	1,331	1,331	Mf				
4 4 4	1,215	1,216	f				
6 4 2	1,125	1,123	MF	10 4 2	0,768 6	0,768 6	f

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — La phase Cs_2CuF_6 cristallise dans le système cubique avec la structure K_2PtCl_6 (O_h^5, F *m* 3 *m*). L'indexation du spectre de diffraction X est donnée au tableau I. Nous n'avons pas observé l'éclatement des raies correspondant à la déformation de la maille cubique signalée par W. Harnischmacher et R. Hoppe ([7]). Pour le composé du rubidium, le dépouillement du spectre X permet de détecter deux phases; l'une, homologue de Cs_2CuF_6, de formule Rb_2CuF_6 (tableau II) et l'autre cristallisant dans le système quadratique avec une structure $(NH_4)_3AlF_6$ distordue, correspondant à la composition Rb_3CuF_6. Nous avons effectivement isolé celle-ci par action d'un courant de fluor dilué dans l'azote à 200°C sur le mélange en proportions stœchiométriques de RbF et CuF_2, elle est de couleur verte et très hygroscopique également.

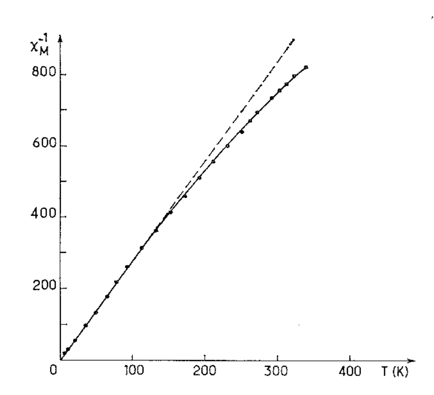
Les paramètres cristallins des phases Cs_2CuF_6 et Rb_2CuF_2 sont rassemblés au tableau III où ils sont comparés à ceux des phases correspondantes du cobalt et du nickel.

TABLEAU III

Phases	*a* (± 0,003 Å)	d_{calc}	d_{obs} (± 0,05)	Z
Cs_2CuF_6	8,876	4,21	4,16	4
Cs_2NiF_6	8,900	4,13	4,02	4
Cs_2CoF_6 ([4])	8,914	4,11	3,93	4
Rb_2CuF_6	8,420	3,88	–	4
Rb_2NiF_6	8,444	3,84	3,70	4
Rb_2CoF_6 ([4])	8,460	3,83	3,60	4

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les mesures magnétiques ont été réalisées sur Cs_2CuF_6 à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner de 4,2 à 77 K et d'une balance de Faraday de 77 à 340 K, température au-delà de laquelle le produit se décompose très rapidement. La figure représente la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température. Pour $T < 120$ K le composé paraît suivre une loi

de Curie : $\chi_M = C/T$ avec C = 0,367. La valeur trouvée pour le moment magnétique effectif ($\mu_{exp} = 1{,}71\ \mu_B$) est très proche de la valeur théorique ($\mu_{calc} = 1{,}73\ \mu_B$) dans le cas où l'on tient compte uniquement de la contribution de spin pour un électron célibataire. Cette constatation nous permet de conclure à une structure électronique d^7 à spin faible ($t_{2g}^6\, e_g^1$) à basse température. Nos résultats diffèrent légèrement de ceux signalés par W. Harnischmacher et R. Hoppe qui observaient un moment effectif de 1,55 μ_B (7).



Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de Cs_2CuF_6.

Pour T > 120 K la susceptibilité s'écarte sensiblement de la droite précédente. Cette déviation ne semble pouvoir être interprétée par l'apparition progressive d'une contribution orbitale, le terme fondamental de la configuration $t_{2g}^6\, e_g^1$ étant ^2E_g et le premier terme excité par lequel cette contribution pourrait se manifester comportant une multiplicité différente ($^4T_{1g}$).

Dans ces conditions deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer le phénomène :

— la configuration à spin faible se maintient dans le domaine de température étudié. La déviation observée serait due à un paramagnétisme indépendant de la température ($N\alpha = 4 N \beta^2/\Delta$) correspondant à un éclatement du champ cristallin de 9 000 cm^{-1} environ. Cette interprétation serait corroborée par le fait que les compositions homologues du nickel tétravalent (t_{2g}^6) ont également une configuration à spin faible. Mais elle ne permet pas d'expliquer la symétrie cubique de la maille, la présence à température ordinaire d'un électron unique dans les orbitales e_g impliquant une distorsion quadratique du réseau que nous n'observons nullement. Par analogie avec les composés fluorés du nickel trivalent qui est isoélectronique du cuivre tétravalent, on s'attendrait d'autre part à une valeur de Δ au moins égale à 14 000 cm^{-1} (9);

— le phénomène serait dû au passage graduel de la configuration à spin faible ($t_{2g}^6\, e_g^1$) à basse température à une configuration à spin fort ($t_{2g}^5\, e_g^2$) à haute température, comme pourrait le laisser penser le comportement des hexafluorures du nickel +III [(2), (8), (9)]. Cette interprétation expliquerait l'absence de distorsion structurale de type Jahn-Teller statique à température ordinaire qui pourrait être attribuée à l'existence pour quelques ions cuivre d'une configuration à spin fort.

Il est intéressant de comparer, dans le cadre de cette seconde hypothèse, les stabilités respectives des configurations à spin faible du nickel +III et du cuivre +IV. Les exemples de Cs_2CuF_6 et Cs_2KNiF_6 dont les structures diffèrent peu sont à cet égard significatifs. On peut déduire des mesures de susceptibilité que dans le composé du nickel 15 % environ des cations adoptent une configuration à spin élevé à 273 K. Ce taux ne serait que de 3 % dans le cas du cuivre. On est ainsi amené à conclure à une stabilité plus marquée de la configuration à spin faible du cuivre +IV. Ce comportement s'explique bien entendu par le renforcement de la covalence de la liaison métal-fluor qu'implique le degré d'oxydation supérieur du cuivre et l'accroissement du numéro atomique.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) J. Grannec, J. Portier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (en cours de parution).

(2) J. Grannec, P. Sorbe, J. Portier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 45.

(3) W. Klemm, W. Brandt et R. Hoppe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 308, 1961, p. 179.

(4) J. W. Quail et G. A. Rivett, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 2447.

(5) H. Bode et E. Voss, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 286, 1956, p. 136.

(6) R. Bougon, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 681.

(7) W. Harnischmacher et R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 85, (13), 1973, p. 590.

(8) J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe, J. Portier et P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.*, 6, 1975, p. 267.

(9) D. Reinen, C. Friedel et V. Propach, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 408, 1974, p. 187.

Laboratoire de Chimie du Solide
du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage du ruthénium, de l'osmium et de l'iridium, dans quelques métaux de haute pureté par activation neutronique.* Note (*) de MM. **A. Afzal Samadi** et **Michel Fedoroff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les teneurs en ruthénium, osmium et iridium ont été mesurées par activation neutronique dans l'aluminium, le magnésium, le cuivre, le vanadium, le plomb et le nickel. Le dosage peut être fait le plus souvent sans séparation chimique. Il a été montré que l'iridium est une impureté inverse lors de la fusion de zone du nickel.

La préparation et l'étude des métaux de haute pureté exigent une connaissance aussi complète que possible de leur teneur en impuretés. Les méthodes d'analyse systématique par activation neutronique, mises au point depuis de nombreuses années dans notre laboratoire, permettent de doser un grand nombre d'éléments sur un seul prélèvement [(1) à (4)]. Tous les éléments ne sont cependant pas dosés actuellement au cours de ces analyses; c'est le cas des éléments de la mine du platine. Leur dosage n'a pas été abordé jusqu'à présent pour plusieurs raisons : les propriétés chimiques particulières de ces éléments, la difficulté de préparation des étalons et le fait que leur teneur dans les métaux de haute pureté est faible.

TABLEAU I

Réactions nucléaires et rayonnements gamma utilisés pour les dosages

Réaction nucléaire	$T_{1/2}$ (j)	Abondance isotopique (%)	Section efficace (σ barn)	Énergie de raie γ (keV)
$^{102}_{44}Ru\,(n,\gamma)\,^{103}_{44}Ru$......	39,5	31,61	1,3	497
$^{190}_{76}Os\,(n,\gamma)\,^{191}_{76}Os$......	15	26,4	16	129,4
$^{191}_{76}Ir\,(n,\gamma)\,^{192}_{76}Ir$........	74,2	37,3	910	296
				316,5
				468

Pour combler cette lacune nous avons entrepris l'étude du dosage de ces éléments. Nous avons commencé par le ruthénium, l'osmium et l'iridium. Après irradiation dans les neutrons thermiques des quantités de ces trois éléments inférieures à 10^{-9} g peuvent être détectées en utilisant des radio-isotopes de période supérieure à 15 jours (5). Les dosages ont été réalisés dans des métaux donnant des radio-isotopes dont la radioactivité devient négligeable après une décroissance de quelques jours (Al, Mg, Cu, Pb, V, Ni). Un dosage sans séparation chimique peut être envisagé, sauf si les impuretés produisent une trop grande radioactivité de longue période.

Dans le tableau I, nous avons regroupé les réactions nucléaires et les raies γ utilisées pour le dosage. Les propriétés nucléaires, permettent d'envisager une sensibilité de 10^{-12} g pour l'iridium et de 10^{-9} g pour l'osmium et le ruthénium après 3 jours d'irradiation dans un flux de neutrons de 7.10^{12} cm^{-2}.s^{-1}.

Les étalons sont généralement préparés par dépôt sur un papier filtre, d'un volume connu d'une solution obtenue par dissolution de l'élément à doser. Dans le cas du ruthénium, de l'osmium et de l'iridium, la dissolution dans les acides ou mélanges d'acides est difficile et il n'existe pas toujours de sels de composition sûre ([6]) et suffisamment stable au cours de l'irradiation neutronique [([7]), ([8])]. Nous avons utilisé comme étalons des alliages dilués de ces éléments dans l'aluminium : 5.10^{-5} g/g pour l'osmium et le ruthénium et 5.10^{-7} g/g pour l'iridium ([9]). Les concentrations de ces alliages ont été déterminées avec une précision de 1 à 3 % en utilisant les éléments purs comme étalons.

Les échantillons et 10 à 30 mg des alliages étalons sont irradiés pendant 3 jours dans un flux de neutrons thermiques de 7.10^{12} $cm^{-2}.s^{-1}$. Une semaine après irradiation la radioactivité du métal analysé devient négligeable. Les échantillons sont alors décapés et pesés. Ils sont mis en solution ainsi que les étalons. La radioactivité des échantillons et des étalons est mesurée à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur Ge (Li) (volume 50 cm^3, résolution 2,25 keV pour 1 332 keV) relié à un analyseur d'amplitude d'impulsions. Le traitement numérique des spectres γ est effectué à l'aide d'une calculatrice programmable ([10]).

TABLEAU II

Résultats de dosage de l'osmium,
du ruthénium et de l'iridium dans quelques métaux (10^{-9}g/g)

Impureté................... Échantillon	Os	Ir	Ru
Cu (A.S.A. R.CO, 99,999 %)....	≦ 0,23	≦ 0,002	≦ 0,5
Cu (OFHC, 99,99 %)...........	≦ 14	0,7	≦ 5,6
V (Prolabo)...................	–	0,5	120
Pb (Prolabo)..................	≦ 27	3,85	≦ 180
Mg (Marignac)................	0,5	0,02	≦ 2,9
Al (zone fondue 1)............	–	$7,8.10^{-3}$	–
Al (zoàe fondue 2).............	–	2.10^{-2}	–
Al (double électrolyse 72-73).....	1,6	0,03	86,1
Al (queue de zone fondue)......	9	≦ 0,25	302

Dans le cas du nickel INCO électro 66, la radioactivité de l'impureté cobalt nous a obligé à effectuer une séparation chimique avant la mesure. L'échantillon de nickel est mis en solution sous reflux par de l'acide nitrique contenant les entraîneurs osmium, ruthénium et iridium. L'osmium est distillé en milieu H_2SO_4-H_2O_2 et le ruthénium en milieu H_2SO_4-$NaBrO_3$ d'après la méthode proposée par R. Gijbels et J. Hoste ([11]). Le distillat est neutralisé sous reflux par de l'acide nitrique puis amené à une concentration de 0,1 M en NO_2^- par addition de nitrite de sodium. L'osmium et le ruthénium sont ensuite fixés sur une résine « Dowex » 1 X 8 forme NO_2^-, dont la radioactivité est mesurée. Le résidu de distillation oxydé par de l'eau oxygénée est passé sur une résine « Dowex » 1 X 8 forme Cl^- en milieu chlorhydrique dilué ([12]). La radioactivité de l'iridium fixé sur la résine est mesurée. Le traitement numérique est effectué de la même façon que dans la méthode sans séparation chimique.

Une séparation chimique a aussi été effectuée pour abaisser la limite de détection de l'iridium dans l'aluminium. Ce métal est dissous dans NaOH 6 M. La solution est neutralisée par H_2SO_4 concentré, oxydée par du sulfate cerique 0,05 M et ajustée à une concentration 1 M en HCl ([13]). L'iridium est alors fixé sur une résine « Dowex » 1 X 8 forme Cl^-.

Ces méthodes de dosage ont été appliquées à des métaux de haute pureté et, à titre de comparaison, à des métaux de pureté commerciale. Les résultats sont présentés dans les tableaux II et III. Comme les propriétés nucléaires permettaient de le prévoir, les éléments étudiés peuvent être dosés avec une grande sensibilité. Dans le cas de l'iridium une limite de 10^{-12} g a été atteinte sans utiliser les flux de neutrons les plus intenses actuellement disponibles. La teneur des éléments étudiés est en général faible : inférieure au 10^{-6} g/g. L'élément le plus abondant est le ruthénium; il a été trouvé dans le vanadium et l'aluminium à des teneurs de l'ordre de 10^{-7} g/g. Les teneurs en osmium dépassent rarement la limite de détection. L'iridium est surtout présent dans le nickel. Le dosage de cet élément le long

TABLEAU III

Résultats de dosage de l'osmium, le ruthénium et l'iridium dans quelques échantillons de nickel (10^{-9}g/g)
(ZF = zone fondue)

Impureté / Échantillon	Os	Ir	Ru
INCO électro 66	7,6	77	55
Éponge 99,999 %	≦ 4	0,1	≦ 15
Carbonyle 1965	≦ 3,2	0,28	≦ 8,3
Carbonyle 1963 (départ du ZF)	≦ 5,4	0,85	≦ 17
ZF extrême queue	≦ 3,1	0,4	≦ 20
ZF 65 mm de queue	≦ 2,4	0,7	≦ 17
ZF 140 mm de queue	≦ 19	0,77	≦ 14
ZF 285 mm de queue	≦ 1,8	1,2	≦ 9,2
ZF 305 mm de queue	≦ 2,7	1,5	≦ 18

de barreaux de fusion de zone montre nettement un enrichissement dans la partie solidifiée en premier. Nous pouvons en conclure que l'iridium est une impureté inverse dans le nickel. Le diagramme d'équilibre Ni-Ir n'est pas connu, mais nous pouvons supposer qu'il se forme un péritectique analogue au diagramme Ni-Os ([14]). Le calcul du coefficient de partage de l'iridium dans le nickel solide et liquide n'a pas été possible du fait des traitements métallurgiques complexes subis par les barreaux.

En conclusion, nous avons précisé la teneur de trois éléments de la mine du platine dans quelques-uns des métaux de haute pureté étudiés au C.E.C.M. La plupart des dosages ont été réalisés sans séparation chimique. Dans le cas du nickel contenant une quantité de cobalt gênante pour l'analyse, nous avons utilisé une méthode de séparation chimique que nous avons mise au point. Parmi les résultats obtenus, nous avons montré que l'iridium est une impureté inverse lors de la fusion de zone du nickel.

(*) Séance du 9 février 1976.

([1]) PH. ALBERT et J. GAITTET, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, I.A.E.A., Vienne, 1962, p. 243.

([2]) N. DESCHAMPS, *Thèse*, Paris, décembre 1966.

([3]) J. BLOURI, M. FEDOROFF et G. REVEL, *J. Radioanal. Chem.*, 17, 1973, p. 185.

([4]) A. LESBATS, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 293 et 4, 1969, p. 29.

([5]) R. GIJBELS et J. HOSTE, *Symposium*, Bruxelles, novembre 1971, ITE-66-E I11/1925/71-E.

([6]) J. W. MORGAN, *Anal. Chim. Acta*, 32, 1965, p. 8.

([7]) D. E. C. MORRIS et R. A. KILLICK, *Talanta*, 8, 1961, p. 129.

([8]) G. L. BATE et J. R. HUIZENGA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 1963, p. 345 et 360.

([9]) A. A. SAMADI, R. GRYNSPZAN et M. FEDOROFF, *Radiochem. Radioanal., Letters*, 19, (3), 1974, p. 171.

([10]) M. FEDOROFF, J. BLOURI et G. REVEL, *Nuclear Instruments and Methods*, 113, 1973, p. 589.

([11]) R. GIJBELS et J. HOSTE, *Anal. Chim. Acta*, 41, 1968, p. 419.

([12]) R. GIJBELS, H. T. MILLARD, G. A. DESBOROUGH et A. J. BARTEL, *Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry*, A. O. BRUNFELT and E. STEINNES, ed., Universitetsforlaget, Oslo, 1971 *b*, p. 359.

([13]) H. T. MILLARD Jr. et A. J. BARTEL, *ibid.*, p. 353.

([14]) P. M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958, p. 1026.

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C.N.R.S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès au pyrimidino [4,5-a] carbazole et au pyrimidino [5,4-c] carbazole.* Note (*) de M. **Max Robba** et Mme **Nelly Boutamine**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse des pyrimidino [4,5-*a*] et [5,4-*c*] carbazoles a été effectuée par cyclisation des tétrahydro-1.2.3.4 carbazolones-1 et -4 avec le triformamidométhane. Les dihydro-5.6 pyrimidino carbazoles intermédiaires sont oxydés par le charbon palladié.

La synthèse et l'étude physicochimique du pyrimidino [4, 5-*a*] carbazole **9** et du pyrimidino [5, 4-*c*] carbazole **12** ont été entreprises dans le cadre d'une étude générale de structure tétracycliques s'intercalant dans l'acide désoxyribonucléïque.

TABLEAU I

1 R=X=H
2 R=H X=I
3 $R=C_2H_5$ X=I

7 R=X=H
8 R=H X=I

9 R=X=H

4 R=H
5 $R=CH_3$
6 $R=C_2H_5$

10 R=H
11 $R=CH_3$

12 R=H
13 $R=CH_3$

La tétrahydrocarbazolone-1 **1** est accessible selon Dolby et Booth ([1]) par oxydation du tétrahydro-1.2.3.4 carbazole ([2]). La modification de la méthode a permis de simplifier les conditions opératoires et d'isoler une iodotétrahydrocarbazolone. Lorsque l'oxydation du tétrahydrocarbazole est conduite avec l'acide parapériodique en solution méthanolique entre 0 et 10° elle donne avec un bon rendement une iodo-6 (ou 7) tétrahydrocarbazolone-1 **2** dont la structure exacte sera précisée ultérieurement, F 210° (isopropanol); spectre infrarouge : ν (CO). 1 650 cm^{-1}, ν NH 3 250 cm^{-1}; spectre de RMN : δ à 2,15, 2,53 et $2{,}90.10^{-6}$ (CH_2), 7,40 et $8{,}0.10^{-6}$ (protons aromatiques) et $11{,}71.10^{-6}$ (NH). Par déshalogénation sous 50 kg d'hydrogène à température ordinaire et en présence de palladium sur charbon on aboutit à la tétrahydrocarbazolone **1**. L'alcoylation de la tétrahydrocarbazolone **2** en dérivé **3** est faite avec le sulfate diéthylique dans un mélange d'acétone et de soude 2 N, F 110° (acétone); spectre infrarouge : ν (CO) 1 660 cm^{-1}; spectre de RMN : δ à 2,15, 2,55 et $2{,}90.10^{-6}$ (CH_2), 7,50 et $8{,}06.10^{-6}$ (protons

aromatiques), 1,20 et $4{,}50.10^{-6}$ (C_2H_5). Les tétrahydrocarbazolones-4 **4** et **5** sont accessibles par des méthodes connues [(3), (4), (5), (8)] tandis que le dérivé N-éthylé **6** est obtenu comme le dérivé **3**, F 178° (acétone); spectre infrarouge ν (CO) 1 645 cm^{-1};

Tableau II

N°	F (°C)	Spectre infrarouge (cm^{-1}) ν (NH) ν (C=C et C=N)	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$)
7...............	190 (Sublimation à 220° sous 0,3 mm)	3 150, 1 580, 1 545	3,05 (CH_2) 7,35 (H 7, 8, 9, 10) 8,55 et 9,0 (H 1,4) 11,85 (NH)
8...............	230 (acétone)	3 250, 1 585, 1 540	3,05 (CH_2) 7,40 et 8,0 (H aromatiques) 8,6 et 9,0 (H 1,4) 12 (NH)
9...............	220 (Sublimation à 220° sous 0,3 mm)	3 140, 1 615, 1 590, 1 550	–
10..............	193 (benzène)	3 100, 1 590, 1 560, 1 505	3,05 (CH_2) 7,25 et 8,25 (H 8, 9, 10, 11) 8,40 et 8,90 (H 2, 4) 3,55 (NH)
11..............	180 (Sublimation à 240° sous 0,3 mm)	1 590, 1 535, 1 505	–
12..............	230 (Sublimation à 280° sous 0,3 mm)	3 200, 1 605, 1 560	4,35 (NH) 7,96 (H 5, 6) 7,50 et 8,85 (H 8, 9, 10, 11) 9,35 et 9,45 (H 2,4)
12, HCl.........	> 270 (éthanol)	3 150, 1 625, 1 600, 1 570	7,75 et 8,85 (H 8, 9, 10, 11) 8,35 (H 5, 6) 9,45 et 9,65 (H 2,4) 12,80 (NH)
12, ICH_3.........	> 300 (acétone et acétonitrile)	1 635, 1 600, 1 520	4,40 (CH_3) 7,55 et 8,60 (H 8, 9, 10, 11) 8,60 (H 5, 6) 9,55 et 10,05 (H 2,4)
13..............	170 (acétone)	1 600, 1 560	4,05 (CH_3) 7,50, 7,70 et 8,85 (H 8, 9, 10, 11) 8,05 (H 5,6) 9,35 et 9,50 (H 2,4)
13, ICH_3.........	> 300 (éthanol)	1 625, 1 600, 1 610	–

spectre de RMN : δ à 2,50 et $3{,}0.10^{-6}$ (CH_2), 7,25, 7,60 et $8{,}10.10^{-6}$ (protons aromatiques), 1,35 et $4{,}25.10^{-6}$ (C_2H_5).

La méthode de Bredereck, Gompper et Geiger (6) qui est basée sur la cyclisation de cétones avec le triformamidométhane (7) constitue un procédé élégant de synthèse de

pyrimidines disubstituées en -4.5. Elle a pu être appliquée avec succès aux tétrahydrocarbazolones **1**, **2**, **4** et **5**. La réaction, qui est catalysée par l'acide paratoluènesulfonique est effectuée en solution dans le formamide au reflux. Nous avons pu ainsi synthétiser les dihydro-5.6 pyrimidino [4, 5-*a*] carbazoles **7** et **8** à partir des tétrahydrocarbazolones **1** et **2**. De même les tétrahydrocarbazolones **4** et **5** conduisent respectivement aux dihydro-5,6 pyrimidino [5,4-*c*] carbazoles **10** et **11**.

Les dihydro-5,6 pyrimidinocarbazoles **7** et **10** et **11** sont ensuite oxydables par action du charbon palladié. Après 16 h de chauffage au reflux dans le cumène, on accède au pyrimidino [4,5-*a*] carbazole **9** et aux pyrimidino [5,4-*c*] carbazoles **12** et **13**. Ces derniers sont salifiables avec l'acide chlorhydrique et quaternarisables avec l'iodure de méthyle.

Les résultats des microanalyses sont en accord avec les structures proposées. Les spectres infrarouges sont relevés dans le nujol et les spectres de RMN dans le DMSO-*d* 6. Les résultats expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) L. J. Dolby et D. L. Booth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1049.
(2) C. U. Rogers et B. B. Corson, *Org. Syntheses*, 30, 1950, p. 90.
(3) G. R. Clemo et D. G. I. Felton, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 700.
(4) F. E. King et D. G. I. Felton, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1371.
(5) H. J. Teuber et D. Cornelius, *Ann. Chem.*, 671, 1964, p. 127.
(6) H. Bredereck, R. Gompper et B. Geiger, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1402.
(7) H. Bredereck, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm et K. Keck, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 329.
(8) J. A. Ballantine, C. B. Barrett, R. J. S. Beer, B. G. Boggiano, S. Eardley, B. E. Jennings et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2227.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement des pinacols sur cathode de mercure.*

Note (*) de MM. **Khaled Boujlel**, **Pierre Martinet** et **Jacques Simonet**, présentée par M. Georges Champetier.

En solvants polaires aprotiques à caractère basique les pinacols dérivés des cétones aromatiques sont électroactifs à potentiel peu cathodique. Le premier stade observé correspond à la réduction de la cétone formée par décomposition du pinacol. On discute les différents facteurs qui favorisent cette décomposition.

A potentiel assez peu cathodique, on ne peut normalement prévoir aucun stade de réduction pour les pinacols. Néanmoins, en milieu basique, certains d'entre eux [pinacols aromatiques (I) avec Ar : système aromatique] sont peu stables ([1]) et conduisent à reformer, par coupure et dismutation, la cétone aromatique à l'origine de leur formation.

Ainsi, un mécanisme de ce type est mis en évidence dans le cas du pinacol ([2]) de la benzophénone (en solvant aqueux basique la vague polarographique de la benzophénone apparaît parallèlement à la vague anodique de l'anion du benzydrol).

En solvant neutre non tamponné, une réaction semblable peut également être montrée ([3]). Elle paraît alors initiée par les bases formées par transfert d'électron à la surface de l'électrode et s'accélère donc quand croît le courant (réduction de la cétone aromatique en radical anion et dianion, puis transfert de proton entre ces bases et le substrat).

Dans ces conditions, le pinacol se « réduit » donc en alcool au potentiel de réduction de la cétone correspondante et en carbure ([4]) au potentiel de réduction de l'alcool.

Ar—CR(OH)—CR(OH)—Ar (I) $\underset{}{\overset{2\,B^-}{\rightleftharpoons}}$ Ar—CR(O⁻)—CR(O⁻)—Ar $\rightleftharpoons$ Ar—$\dot{C}$R(O⁻) (II)

(II) —Dismutation, 2 BH→ (III) + (IV)

Ar—CR=O (III) $\xrightarrow{2e^-/2\,BH}$ Ar—CHR—OH (IV) $\xrightarrow[-OH^-,\,BH]{2e^-}$ Ar—CRH_2 (V)

Schéma réactionnel 1.

Une telle réduction du pinacol en carbure exige donc le passage de 6 F.mole^{-1}. Les conditions dans lesquelles la coupure réductive de l'alcool est possible ont été discutées récemment ([4]).

Nous désirons discuter ici les conditions selon lesquelles peut se former la (ou une) base B^-. Bien sûr, la coupure est accélérée quand la réduction du pinacol est réalisée en présence d'impuretés plus facilement électroactives que la cétone elle-même (par exemple, coupure en présence d'oxygène avec formation rapide de l'ion superoxyde relativement basique). Dans le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO), et en absence aussi totale que possible d'impuretés, le pic voltammétrique de la cétone aromatique (simple balayage linéaire de tension sur microélectrode de mercure — condition expérimentales du tableau) est *toujours* visible (même quand la vitesse de balayage est assez élevée). Le pic cathodique réversible du dérivé carbonylé apparaît pour *tous* les pinacols (I).

Toutes choses égales par ailleurs, le courant de pic paraît aussi dépendre de la structure du pinacol (tableau).

Quand un donneur de proton est ajouté à la solution, le pic voltammétrique propre à la cétone disparaît presque totalement. Un résultat identique est observé en solvant pur mais à caractère moins basique (par exemple l'acétonitrile).

On est donc amené à supposer que la cétone peut se former *à la surface* même de l'électrode en dehors de tout phénomène de transfert de charge. On vérifie aisément cette assertion en montrant que la cétone apparaît quand le pinacol (dissous dans le DMF ou le DMSO) est agité fortement pendant plusieurs heures sur mercure. Soulignons bien que la décomposition du pinacol n'a lieu qu'en présence de mercure : le pinacol subit donc simultanément la double influence nécessaire du solvant basique et de l'interface métal-solution. Un schéma réactionnel comportant l'adsorption du pinacol (affaiblissement de la liaison C—C centrale) et dismutation des radicaux cétyls catalysée par transfert de proton est proposé :

R R
Ar—C—C—Ar
OH OH
adsorption
HO R HO R
Ar—C·······C—Ar
S S
H H
R O R O
solvant à caractère
basique S^-
Ar—C C—Ar
Dismutation
Désorption
Ar—CR=O + Ar—CHOH

Schéma réactionnel 2.

La cinétique d'apparition de la cétone *à la surface* du mercure doit dépendre par conséquent d'un certain nombre de facteurs, en particulier la vitesse d'absorption (facilement diminuée par certains inhibiteurs comme par exemple l'heptanol), la basicité du solvant et aussi la facilité qu'a le radical anion (adsorbé ou non) à se dismuter. Expérimentalement (tableau), le pinacol de la benzophénone paraît beaucoup moins stable que celui de l'acétophénone. Ceci paraît d'ailleurs en accord avec la tendance qu'ont respectivement les radicaux-anions de ces deux cétones à se dismuter.

La catalyse mixte solvant-interface est donc responsable, avant le passage du courant, de l'apparition plus ou moins importante de cétone à la surface de l'électrode. L'estimation de la concentration de la cétone à la surface peut se faire en voltammétrie à forte vitesse de balayage puisqu'il est plausible de supposer que la forme et le courant du pic de la cétone sont peu modifiés par l'apparition des anions. Il n'en est pas de même dès le second balayage puisque l'accumulation des bases électrogénérées dans l'intervalle de potentiel exploré, entraîne une brusque accélération de la coupure chimique du pinacol et on observe une très nette augmentation du courant jusqu'à une limite indiquant qu'à ce niveau, tout le pinacol présent à l'électrode a été coupé et transformé en cétone (et en alcool).

TABLEAU

Caractéristiques des courbes voltammétriques des pinacols aromatiques.

Concentration en substrat : $C = 10^{-3}$ M.
Électrode de référence $Ag/AgI/I^-$: 0,1 M.
Électrode de stationnaire de mercure : $S = 3\ mm^2$ environ.
Électrolyte Bu_4NI : 0,1 M. Solvant DMF.
Vitesse de balayage : $V = 100\ mV.s^{-1}$.
Milieu protique (phénol : 3.10^{-3} M).

$R_1R_2C(OH)—C(OH)R_1R_2$	Milieu aprotique						Milieu protique	
	1er stade (*)		2e stade		3e stade		1er stade (*)	
	$i_{\mu A}$	$-E_p\ v$	$i_{\mu A}$	$-E_p\ v$	$i_{\mu A}$	$-E_p\ v$	$i_{\mu A}$	$-E_p\ v$
$R_1 = R_2 = C_6H_5$	3,65	1,36	2,20	1,93	15,2	2,55	16,4	2,53
$R_1 = R_2 = pOMeC_6H_5$	3,45	1,59	2,40	2,17	10,9	2,56	19,8	2,49
$R_1 = C_6H_5$, R_2 = cyclopropyle	0,18	1,62	0,23	2,16	5,4	2,52	35,8	2,52
$R_1 = C_6H_5$, R_2 = Me	0,41	1,58	0,10	2,23	–	–	–	–

(*) 1er stade reversible.

En conclusion, lors de la réduction cathodique des pinacols, l'apparition de cétone est due à deux phénomènes bien distincts : avant le passage du courant, on note l'importance de l'interface et du caractère basique du solvant, dans la réaction de coupure; puis au cours de l'électrolyse, on devra aussi faire entrer en ligne de compte l'accumulation des bases à la cathode créant du fait de la protonation par le substrat une accélération du processus chimique. Cette réaction chimique est initiée par les bases dérivant de la réduction de la cétone elle-même formée par catalyse avant passage du courant.

Quand le donneur de proton est lui-même beaucoup plus acide que le pinacol, la coupure peut être évitée et une réduction spécifique du pinacol est mise en évidence à potentiel très cathodique. Cette réduction à 6 $F.mole^{-1}$ conduit également au carbure (V).

Le rendement électrique de la réaction dépend de l'électroactivité du pinacol.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) G. A. Russel, E. T. Strom, E. R. Talaty et S. A. Wiener, *J. An. Soc.*, 88, 1966, p. 1998.
(2) M. K. Kalinovski et Z. R. Grabowski, *Trans. Faraday. Soc.*, 62, 1966, p. 926.
M. K. Kalinovski, Z. R. Grabowski et B. Pakula, *Trans. Faraday. Soc.*, 62, 1966, p. 918.
(3) M.-A. Michel, G. Mousset, J. Simonet et H. Lund, *Electrochim. Acta*, 20, 1975, p. 143.
(4) H. Lund, H. Doupeux, M.-A. Michel, G. Mousset et J. Simonet, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 629.

K. B. :
Laboratoire d'Électrochimie,
Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis,
Tunisie;

P. M. et J. S. :
Laboratoire d'Électrochimie organique,
E.R.A. au C.N.R.S n° 548,
Université de Clermont-Ferrand,
63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques acides aminés dans une torche à plasma haute-fréquence* (X). Note (*) de M. **Cristofor Simionescu**, Mlle **Rosalia Mora**, MM. **Nicolae Olaru** et **Emil Ioanid**, présentée par M. Georges Champetier.

Examen des possibilités de synthèse de quelques acides aminés obtenus à partir d'un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau, en utilisant comme source d'énergie la torche à plasma haute-fréquence.

On reconnaît unanimement aujourd'hui la conclusion qui résulte de nombreuses synthèses abiotiques simulées, indifféremment du mélange de départ, à condition qu'il contienne C, O, N, H en atmosphère réductrice, et indifféremment de l'énergie utilisée, à condition qu'elle active suffisamment les réactifs. On obtient ainsi les principaux biomonomères.

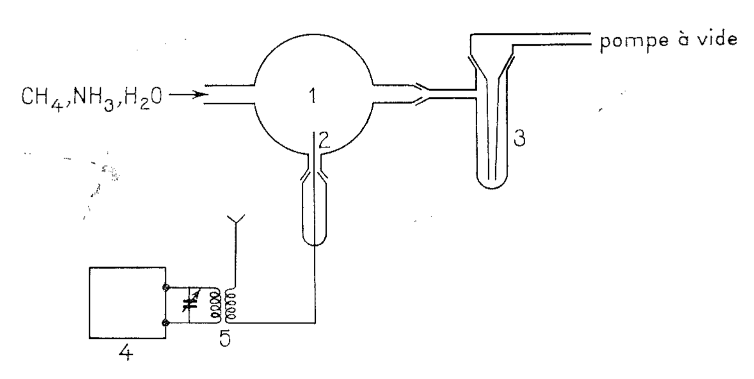


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage de synthèse.
1, ballon à décharge; 2, électrode de graphite; 3, piège; 4, générateur à haute-fréquence; 5, transformateur pour hausser la tension.

Une des sources d'énergie utilisées dans ces synthèses est la décharge de haute-fréquence à basse pression (4-7 Torr) qui a conduit à l'obtention de quelques composés d'intérêt pour l'évolution prébiotique [([1]), ([4])].

Dans cette Note est examinée la synthèse de certains acides aminés obtenus à partir d'un mélange de CH_4, NH_3, H_2O soumis à l'action d'une énergie et d'une pression plus élevée — la torche à plasma haute-fréquence ([5]).

Partie expérimentale. — La synthèse a été réalisée dans l'installation représentée dans la figure 1.

Le générateur de haute-fréquence (puissance 5 kW, fréquence 23 MHz) est muni d'un mécanisme de connexion séquentielle du transformateur à haute-tension qui permet la stimulation de la torche (une seconde) et des pauses de quatre secondes. Le mélange NH_3, CH_4, H_2O (en proportion de 1 : 2 : 1 et à la pression de 100 mmHg avant la décharge) passe à travers la torche intermittente par le piège 3 (−70°C) vers la pompe à vide.

Après cinq heures de fonctionnement, la décharge a été arrêtée et la solution aqueuse jaunâtre, obtenue en 3, a été mise dans deux ampoules (T_1, T_2) et gardée à l'abri de la lumière pendant un mois. Le produit devient plus foncé par suite de l'apparition d'un produit solide noir.

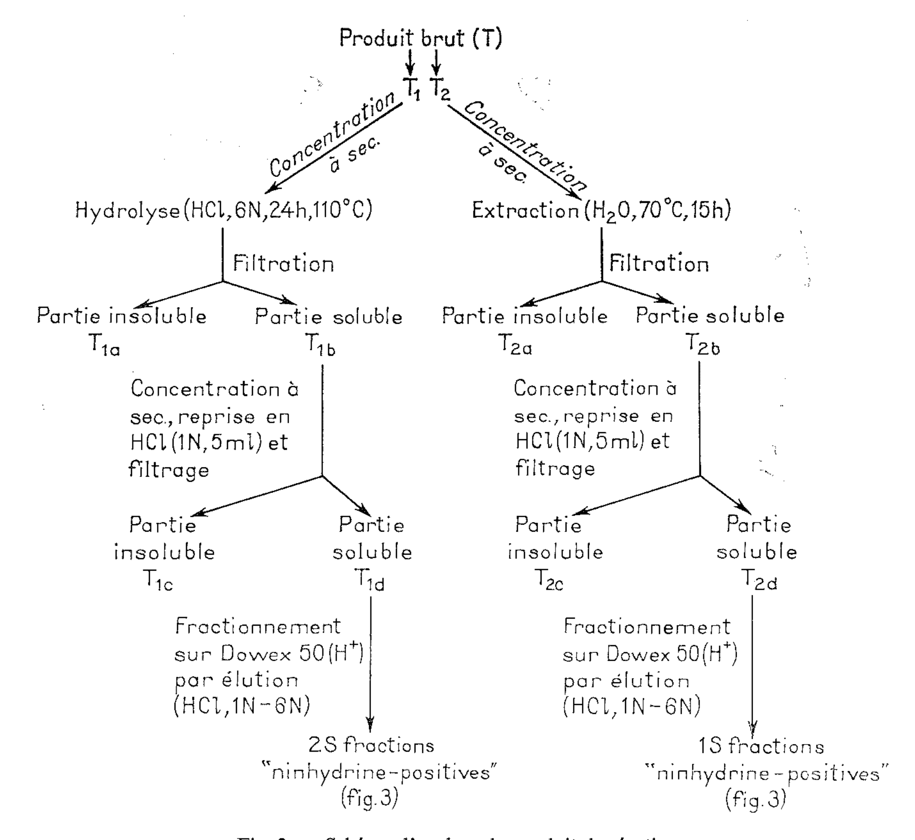


Fig. 2. — Schéma d'analyse du produit de réaction.

ANALYSE ET RÉSULTATS. — Le schéma utilisé pour l'analyse du produit est représenté dans la figure 2.

Les produits T_{1d} et T_{2d} ont été envoyés dans la colonne (20 × 1,8 cm) de « Dowex » 50-X 8 sous forme H^+, en utilisant successivement comme éluants l'eau (200 ml), HCl 1N(100 ml), HCl 2N(200 ml), HCl 4N(200 ml), HCl 6N(300 ml). La vitesse d'élution a été de 10 ml/h. L'éluat a été recueilli en fractions de 5 ml.

Le dosage des fractions a été effectué, après l'action sur un réactif spécial à la ninhydrine, par colorimétrie [photocolorimètre φ ∍ K – M, méthode de Troll et Cannan ([6])].

Les fractions 65-75 ont été diluées préalablement. Le produit hydrolysé (T_{1d}) a été dilué à 1 : 9, l'extrait aqueux (T_{2d}) à 1 : 4, et les témoins à 1 : 1.

La figure 3 présente le chromatogramme des acides aminés témoins de l'extrait aqueux et du produit hydrolysé.

Pour vérifier l'identité des acides aminés obtenus avec les acides aminés témoins — identité établie initialement par la correspondance entre les volumes d'élution — on a utilisé la chromatographie en couche mince (gel des ilice G. « Merck »). L'équivalence des valeurs des R_f et de la couleur des spots des acides aminés et des témoins atteste la présence des acides aminés prévus dans le tableau.

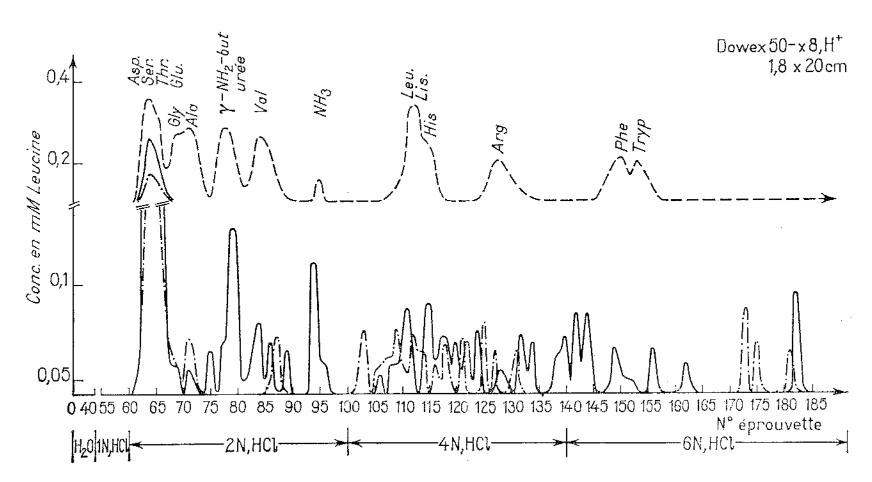


Fig. 3. — Chromatographie des acides aminés témoins (— — — —), de l'extrait aqueux (—•—) et du produit hydrolysé (————) sur la colonne de « Dowex » 50-X 8, sous forme H^+, avec élution des acides aminés par l'acide chlorhydrique de normalité croissante (1 à 6 N). Asp, acide aspartique; Ser, sérine; Thr, thréonine; Glu, acide glutamique; Gly, glycine; Ala, alanine; γ-NH_2-but, acide γ-aminobutyrique; Val, valine; Leu, leucine; His, histidine; Lys, lysine; Arg, arginine; Phe, phénylanine; Tryp, tryptophane.

La chromatographie en couche mince a été également utilisée pour mettre en évidence l'urée (R_f = 0,77) dans l'extrait aqueux (fraction 75-80) par révélation avec une solution de 1 g de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde dans 100 ml alcool contenant 5 ml d'acide chlorhydrique concentré.

TABLEAU

Acides aminés séparés par chromatographie en couche mince

Fraction (*)	Solvant	Révélateur	R_f	Acide aminé identifié T_{1d}	Acide aminé identifié T_{2d}
60-69	Phénol-eau (80 : 20)	Ninhydrine-Cd-acétate (7)	4	Acide aspartique	Acide aspartique
			10	Acide glutamique	Acide glutamique
			20	Sérine	Sérine
			24	Glycine	Glycine
70-73	»	»	38	Alanine	Alanine
77-80	*n*-butanol acide acétique-eau (4 : 1 : 5)	ninhydrine-collidine-nitrate de cuivre (8)	44	–	Acide γ-aminobutyrique
82-85			50	–	Valine
108-112			56	–	Leucine
148-153			58	–	Phénylalanine

(*) Les fractions ont été séparées par chromatographie sur la colonne de « Dowex » 50 (*fig.* 3).

CONCLUSIONS. — La décharge dans une torche à haute-fréquence (23 MHz) dans un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau sous pression de 100 mmHg donne une solution qui change de couleur au cours du temps par suite de la formation d'un produit noir solide.

La séparation et l'analyse du produit obtenu par chromatographie sur une colonne de cationite et par la chromatographie en couche mince a mis en évidence la présence de neuf acides aminés, biologiquement importants (acide aspartique, acide glutamique, sérine, glycine, alanine, acide γ-aminobutyrique, valine, leucine, phénylalanine) et de l'urée.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) Cr. SIMIONESCU, N. ASANDEI et F. DENÉS, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 599.
(2) Cr. SIMIONESCU, T. LIXANDRU, C. GOREA et V. GORDUZA, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 685.
(3) L. CZUCHAJOWSKI, H. FRANCIK, W. GÖRECKA et A. KOSTUCH, *Ann. Soc. chim. Polonorum*, 42, 1968, p. 869.
(4) S. YUASA et M. ISHIGAMI, *Origins of Life*, 6, 1975, p. 75.
(5) G. S. SOLNTEV, M. Z. HOHLOV et E. A. RODINA, *J. Exp. Teoret. Fiz.*, 4, 1952, p. 407.
(6) W. TROLL et R. K. CANNAN, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 803.
(7) J. G. HEATHCOTE, R. J. WASHINGTON, C. HAWORTH et S. BELL, *J. Chromatog.*, 51, 1970, p. 267.
(8) E. D. MOFFAT et R. T. LYTLE, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 926.

Institut Polytechnique,
Jassy,
République Socialiste de Roumanie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du groupement protecteur de l'hydroxyle terminal sur l'orientation de la cyclisation dans la réaction d'Allan-Robinson de la tétrahydroxy-ω, 2.4.6 méthoxy-3 acétophénone. Synthèse de l'alnustine, de l'alnusine et du bétulétol.* Note (*) de MM. **Michel Goudard** et **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la réaction d'Allan-Robinson avec les anhydrides benzoïque et anisique, le rapport des flavones isomères 5, 6, 7/5, 7, 8 est voisin de 4/1 pour la trihydroxy-2.4.6 diméthoxy-ω, 3 acétophénone et de 3/2 pour les ω-aroyloxy trihydroxy-2.4.6 méthoxy-3 acétophénones correspondantes. Les structures proposées pour quelques flavones naturelles ont été ainsi vérifiées par synthèse.

Nous avons précédemment ([1]) décrit la synthèse du méthyl-3 bétulétol (IV) de *Betula ermanii* ([2]) par application de la réaction d'Allan-Robinson à l'anhydride anisique et à la trihydroxy-2.4.6 diméthoxy-ω, 3 acétophénone (I). Nous avions alors obtenu un mélange de dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.6.4′ flavone (IV) et de dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.8.4′ flavone (V) dans le rapport (85 : 15).

(I) R = $-CO-CH_2OCH_3$;
(VI) R = $-CO-CH_2OCOC_6H_5$;
(IX) R = $-CO-CH_2OCOC_6H_4OCH_3$;

(II) $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$, $R_4 = H$;
(III) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = OCH_3$, $R_4 = H$;
(IV) $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$, $R_4 = OCH_3$;
(V) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = OCH_3$, $R_4 = OCH_3$;
(VII) $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = OH$, $R_4 = H$;
(VIII) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = OH$, $R_4 = H$;
(X) $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = OH$, $R_4 = OCH_3$;
(XI) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = OH$, $R_4 = OCH_3$.

Dans les mêmes conditions, la réaction entre (I) et l'anhydride benzoïque a conduit, après traitement habituel et précipitation par CO_2, à un solide jaune (Rdt 46 %) dont le spectre de RMN (60 MHz, δ_{TMS}) dans $CDCl_3$ est celui d'un mélange de dihydroxy-5.7 diméthoxy-3.6 flavone (II) et de dihydroxy-5.7 diméthoxy-3.8 flavone (III) dans le rapport (80 : 20) d'après l'intégration des singulets à 6,48 (H-6) et 6,60 (H-8), à 4,03 (OCH_3-8) et 4,07 (OCH_3-6), à 12,56 (OH-5 de III) et 12,86 (OH-5 de II) ([3]).

Les deux isomères ont été séparés par chromatographie sur couche mince de gel de silice dans le benzène à 2 % d'acide acétique après quatre passages successifs. La bande inférieure donne des cristaux jaunes (EtOH), F 171-173°C non abaissé par mélange avec la gnaphaliine (III) de *Gnaphalium obtusifolium* ([4]) synthétisée par Wagner et coll. ([5]) qui présente les mêmes spectres ultraviolet et infrarouge. Spectre de masse (AEI MS 902) : 314 (M, 93 %), 313 (15 %), 299 ($M-CH_3$, 100 %).

La bande supérieure donne (II), cristaux jaunes (EtOH), $C_{17}H_{14}O_6$, F 168-169°C, λ_{max}^{EtOH} 245, 270 et 322 nm (log ε 3,22, 4,23 et 3,96); 282 et 338 nm ($AlCl_3$); 245, 274 et 330 nm (NaOAc); 245, 272 et 375 (NaOEt). RMN (60 MHz, δ_{TMS}, $CDCl_3$) 12,90 (s, OH-5);

8,11 (m, H-2′, 6′); 7,56 (m, H-3′, 4′, 5′); 6,60 (H-8); 4,07 (s, OCH_3-6); 3,88 (s, OCH_3-3). Spectre de masse : 314 (M, 100 %), 313 (34 %), 299 ($M-CH_3$, 40 %), 296 ($M-H_2O$, 47 %). L'acétylation pyridinique donne un acétate F 187-188°C. La monométhylation par SO_4Me_2 dans acétone/K_2CO_3 donne des cristaux (EtOH) présentant le même point de fusion (F 175-176°C) et les mêmes spectres ultraviolet et infrarouge que l'alnustine d'*Alnus sieboldiana* [6] pour laquelle se trouve ainsi confirmée la structure proposée d'hydroxy-5 triméthoxy-3.6.7 flavone. Spectre de masse : 328 (M, 100 %), 327 (30%), 313 ($M-CH_3$, 43 %), 310 ($M-H_2O$, 5 %).

En vue de vérifier par synthèse la structure (X) proposée pour le bétulétol de *Betula ermanii* [[2], [7]] nous avons appliqué la réaction d'Allan-Robinson à l'anhydride anisique et à l'ω-anisoyloxy trihydroxy-2.4.6 méthoxy-3 acétophénone (IX) et obtenu dans les mêmes conditions un solide jaune (Rdt 25 %) dont le spectre de RMN (60 MHz, δ_{TMS}) dans CCl_4 est celui d'un mélange de trihydroxy-3.5.7 diméthoxy-6.4′ flavone (X) et de trihydroxy-3.5.7 diméthoxy-8, 4′ flavone (XI) dans le rapport (65 : 35) d'après l'intégration des singulets à 6,16 (H-6) et 6,55 (H-8).

La même technique de séparation sur couche mince de gel de silice, mais à l'abri de la lumière, permet d'obtenir (X) à partir de la bande supérieure. Cristaux jaunes (EtOH), $C_{17}H_{14}O_7$, F 225-226°C non abaissé par mélange avec le bétulétol naturel qui présente les mêmes spectres ultraviolet et infrarouge. Spectre de masse : 330 (M, 100 %), 329 (3 %), 315 ($M-CH_3$, 7 %), 312 ($M-H_2O$, 19 %). Spectre de RMN (60 MHz, δ_{TMS}) du dérivé triméthylsilylé dans CCl_4 : 7,90 (d, J 9 Hz, H-2′, 6′); 6,80 (d, J 9 Hz, H-3′, 5′); 6,50 (s, H-8); 3,78 (s, OCH_3-6,4′) déplacé à 3,58 par addition de C_6D_6 [8].

La bande inférieure conduit à (XI), cristaux jaunes (EtOAc), F 208°C, R_f 0,70 (AcOH 50 %) et 0,40 (BAW 4 : 1 : 5), λ_{max}^{EtOH} 274, 321 et 374 nm. Ces caractéristiques sont les mêmes que celles décrites pour la prudomestine de *Prunus domestica* [9] déjà synthétisée [10]. Spectre de masse : 330 (M, 90 %), 329 (3 %), 315 ($M-CH_3$, 100 %).

Nous avons de même appliqué la réaction d'Allan-Robinson à l'anhydride benzoïque et à l'ω-benzoyloxy trihydroxy-2.4.6 méthoxy-3 acétophénone (VI) en vue de confirmer la structure (VII) proposée pour l'alnusine d'*Alnus sieboldiana* [6].

Le solide jaune obtenu (Rdt 30 %) présente le spectre de RMN (60 MHz, δ_{TMS}) dans $CDCl_3$ d'un mélange de trihydroxy-3.5.7 méthoxy-6 flavone (VII) et de trihydroxy-3.5.7 méthoxy-8 flavone (VIII) dans le rapport (55 : 45) d'après l'intégration des singulets à 6,50 (H-6) et 6,60 (H-8).

La séparation sur couche mince de gel de silice conduit, à partir de la bande supérieure, à (VII), cristaux jaunes (EtOH), $C_{16}H_{12}O_6$, F 239-240°C, λ_{max}^{EtOH} 270, 325 et 350 nm (log ε 4,25; 4,25 et 4,20); 278, 350 et 415 nm ($AlCl_3$); 272, 328 et 368 nm (NaOAc). Ces caractéristiques et le spectre infrarouge sont identiques à ceux de l'alnusine naturelle, dont la structure se trouve ainsi confirmée. Spectre de masse : 300 (M, 100 %), 299 (3 %), 285 ($M-CH_3$, 13 %), 282 ($M-H_2O$, 23 %) Spectre de RMN (60 MHz, δ_{TMS}) du dérivé triméthylsilylé dans CCl_4 : 8,10 (m, H-2′.6′); 7,43 (m, H-3′.4′.5′); 6,55 (s, H-8), 3,75 (s, OCH_3-6) déplacé à 3,30 par addition de C_6D_6 [8].

La bande inférieure donne (VIII), cristaux jaunes (EtOAc), F 221-222°C, dont les spectres ultraviolet et infrarouge correspondent à ceux de la trihydroxy-3.5.7 méthoxy-8 flavone déjà décrite [10]. Spectre de masse : 300 (M, 81 %), 285 ($M-CH_3$, 100 %). Spectre de RMN (60 MHz, δ_{TMS}) du dérivé triméthylsilylé dans CCl_4 : 8,16 (m, H-2′.6′); 7,46 (m, H-3′.4′.5′); 6,21 (s, H-6); 3,88 (s, OCH_3-8).

Des résultats ainsi obtenus, nous pouvons tirer la conclusion que les proportions d'isomères 5, 6, 7 et 5, 7, 8 dépendent beaucoup plus de la nature du groupement protecteur (méthyle ou aroyle) de l'hydroxyle en ω de l'acétophénone que de la présence d'un méthoxyle en position para du noyau aromatique de l'anhydride.

La comparaison des spectres de masse des produits obtenus confirme que les dihydroxy-5.7 méthoxy-6 flavones sont caractérisées par la présence d'un pic $M-H_2O$ important et par la prépondérance de l'ion moléculaire sur le pic $M-CH_3$. Les dihydroxy-5.7 méthoxy-8 flavones ne présentent pas de pic $M-H_2O$ et le pic $M-CH_3$ est plus important que l'ion moléculaire.

(*) Séance du 1er mars 1976.
(1) M. Goudard et J. Chopin, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 423.
(2) E. Wollenweber et P. Lebreton, *Biochimie*, 53, 1971, p. 935.
(3) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer Verlag, 1970, p. 253.
(4) R. Hänsel et D. Ohlendorf, *Tetrahedron Letters*, 6, p. 431.
(5) H. Wagner, G. Maurer, L. Farkas et D. Ohlendorf, *Chem. Ber.*, 104, 1971, p. 2381.
(6) Y. Asakawa, F. Genjida et T. Suga, *Bull. Chem. Soc., Jap.* 44, 1971, p. 297.
(7) E. Wollenweber, M. L. Bouillant, P. Lebreton et K. Egger, *Z. Naturforschung*, 26, 1971, p. 1188.
(8) E. Rodriguez, N. J. Carman et T. J. Mabry, *Phytochem.*, 11, 1972, p. 409.
(9) C. Nagarajan et T. R. Seshadri, *Phytochem.*, 3, 1964, p. 477.
(10) K. Krishnamurti, T. R. Seshadri et P. R. Shankaran, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 941.

Laboratoire de Chimie biologique,
U.E.R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude-Bernard, Lyon I,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition d'organométalliques issus de bromures α-insaturés à la* N-*méthyl terbutyl*-4 *cyclohexylimine*. Note (*) de MM. **Radhouane Arous-Chtara**, **Marcel Gaudemar** et **Jean-Louis Moreau**, présentée par M. Henri Normant.

Le bromure d'allylmagnésium, opposé à la N-méthyl terbutyl-4 cyclohexylimine, conduit à un mélange de stéréoisomères dans lequel le composé majoritaire est celui possédant le groupe amine secondaire en position équatoriale. Par contre, cet isomère devient minoritaire à partir du bromure d'allylzinc, en milieu DMSO.

Les amines ont été identifiées par CPV et par spectrographie de RMN; le cas des organométalliques du bromure de propargyle est également abordé.

Dans le cadre d'une étude de la stéréochimie de la réaction entre divers organométalliques et la terbutyl-4 cyclohexanone (1), nous avons été amenés à envisager le comportement de la N-méthyl terbutyl-4 cyclohexylimine **1**. La présente Note décrit nos premiers résultats.

Opposés à la cétimine **1**, préparée selon (2), le bromure d'allylmagnésium et le bromure d'allylzinc conduisent à des mélanges d'amines dans lesquels le groupement amine secondaire peut être en position axiale (A) **2** ou équatoriale (E) **3**.

CH_3
N
1) $CH_2=CH-CH_2-MBr$
2) H_3O^+
1
M = Mg ou Zn
$NHCH_3$
$CH_2-CH=CH_2$
A 2
$CH_2-CH=CH_2$
$NHCH_3$
E 3

L'attribution des configurations aux amines **2** et **3** a été réalisée à l'aide de la CPV et de la spectrographie de RMN.

TABLEAU I

Signaux de RMN (*) *des amines* **2** *et* **3**

		Solvant : $CDCl_3$		Solvant : benzène	
		Amine	Chlorhydrate	Amine	Chlorhydrate
Signal du groupe	A **2**............	51	56	53	58
Terbutyle	E **3**............	51	52	50	44
Signal du groupe	A **2**............	133	153	127	134
$CH_3-N<$	E **3**............	138	152	133	136

(*) Déplacements chimiques exprimés en hertz par rapport au TMS qui sert de référence interne.

Il est bien connu que les alcoyl-cyclohexanols ayant leur groupement hydroxyle en position équatoriale ont un temps de rétention en CPV plus élevé que leur isomère axial [(3)-(4)]; le résultat est analogue dans le cas des cyclohexylamines (5), notamment pour celles substituées en 4 par le groupe terbutyle [(6)-(8)].

En RMN, il semble que les premières observations concernant le déplacement chimique des hydrogènes du groupe terbutyle aient été rapportées par Welvart et coll. ([9]). Ces auteurs ont montré que, dans le cas de terbutyl-4 cyclohexylamines analogues aux nôtres, le signal du groupe terbutyle (solvant $CDCl_3$) était déplacé de 2 à 6 Hz vers les champs faibles par passage de l'amine axiale à son chlorhydrate. En revanche, aucun déplacement n'est

TABLEAU II

Préparation des amines **2** *et* **3**

Métal	Solvant	Rdt total (%)	**2/3** dans le mélange
Mg...	Éther	68	12/88
Zn...	THF	57	34/66
Zn...	THF + LiBr	67	37/63
Zn...	THF + HMPT	66	40/60
Zn...	THF + DMSO	67	85/15

observable sur l'isomère équatorial. C'est effectivement ce que nous observons (tableau I) : le signal du groupe terbutyle du composé ayant le temps de rétention le plus court en CPV (isomère **2**) est déplacé de 5 Hz par passage au chlorhydrate, alors que le signal de l'amine **3** n'est pratiquement pas perturbé. Notons, également, un effet spectaculaire lorsque le benzène est substitué à $CDCl_3$.

TABLEAU III

$NHCH_3$

$CH_2-C\equiv CH$

Métal	Solvant	Rdt total (%)	A/E (*) dans le mélange
Mg...	Éther	19	14/86
Zn...	THF	18	87/13
Zn...	THF + DMSO	58 (**)	85/15

(*) A, groupe amine secondaire en position axiale; E, groupe amine secondaire en position équatoriale.

(**) Traces du composé allénique.

Le tableau II montre que l'entrée axiale du groupe allyle augmente lorsque le magnésium est substitué au zinc, ce qui est en accord avec l'explication développé à propos de la terbutyl-4 cyclohexanone, et basée sur le concept HSAB ([1]). Par contre, ces arguments ne sont plus transposables lorsque la condensation est effectuée dans un solvant très solvatant; en effet, ce dernier en accroissant le caractère de dureté de l'organométallique devrait favoriser l'entrée axiale; or, c'est l'inverse qui se produit, l'entrée équatoriale devenant notamment très importante dans le DMSO.

Ce résultat, surprenant *a priori*, pouvait découler d'une équilibration éventuelle des isomères au stade amidure. Nous avons vérifié qu'il n'en était rien :

(*a*) la durée du temps réactionnel ne modifie pas les pourcentages respectifs des isomères **2** et **3**;

(*b*) un mélange contenant seulement 34 % de l'amine **2** est placé, en présence de DMSO, dans les conditions qui ont fourni 85 % de cette amine; or, après les traitements usuels, le mélange « régénéré » contient les deux amines dans les proportions initiales.

En conclusion, nous pensons que le concept HSAB seul ne permet pas, comme dans le cas des condensations avec la terbutyl-4 cyclohexanone, la rationnalisation des résultats présentés dans ce travail.

Nous procédons actuellement à l'extension de ce travail à divers organométalliques et cétimines; à ce propos, le tableau III rassemble les résultats des synthèses effectuées à partir des organozinciques et organomagnésiens issus du bromure de propargyle et de la cétimine **1**; les rendements médiocres obtenus s'expliquent si on considère l'évolution des organométalliques sous l'action des amidures préalablement formés ([10]). Les amines β-acétyléniques isomères ont été également identifiées par CPV et spectrographie de RMN, comme précédemment.

(*) Séance du 16 février 1976.

([1]) M. GAUDEMAR, *Tetrahedron* (sous presse).

([2]) (*a*) H. WEINGARTEN, J. P. CHUPP et W. A. WHITE, *J. Org. Chem.*, 32, 1969, p. 3246; (*b*) J. C. GAUTIER, S. RISSE et J. WIEMANN, *Ann. Chim.*, 1970, p. 435.

([3]) (*a*) W. G. DAUBEN et R. E. BOZAK, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1596; (*b*) E. L. ELIEL et T. J. BRETT, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1923.

([4]) (*a*) W. J. HOULIHAN, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3860; (*b*) R. KOMERS et K. KOCHLOEFL, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 46.

([5]) W. HÜCKEL et K. D. THOMAS, *Ann. Chem.*, 645, 1961, p. 177.

([6]) G. BELLUCCI et G. BERTI, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 268.

([7]) D. G. HEY, G. D. MEAKINS et T. L. WHATELEY, *J. Chem. Soc.*, C, 1967, p. 1509.

([8]) J. R. BULL, D. G. HEY, G. D. MEAKINS et E. E. RICHARDS, *J. Chem. Soc.*, C, 1967, p. 2077.

([9]) J. ALLEON-AIMI, D. CABARET, J. P. MAZALEYRAT et Z. WELVART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4235.

([10]) J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2729.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés de spiropyrannes azahétérocycliques comportant un groupement chromophore de type arylazo sur le noyau benzopyrannique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Le Duc**, **Francis Garnier** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques spiropyrannes comportant sur le cycle chromène un groupement de type arylazo ont été synthétisés dans les séries indolinique et benzothiazolinique. Leur comportement photochromique a été étudié et apparaît comme particulièrement singulier. Le groupement chromophore absorbe l'énergie de photolyse et la transfère difficilement au noyau benzopyranne.

Le comportement photochromique des spiropyrannes a déjà fait l'objet de nombreux travaux :

R3 X Y O R6 R8 hν(uv) k_Δ δ⊖ O R8 X Y δ⊕ R3 R8

La bande spectrale actinique des spiropyrannes dans différentes séries hétérocycliques se situe en général aux environs de 350 nm. Il nous a paru intéressant de déplacer dans le visible le domaine de sensibilité spectrale pour l'ouverture photochimique et par analogie avec les colorants azoïques, nous avons choisi de placer un groupement chromophore en position 6 tel que le groupement phénylazo diversement substitué en position para. Les composés auxquels nous nous sommes intéressés ont donc la structure générale suivante :

R3 X Y O —N=N— Z R8

L'aspect synthétique de ce type de substrat a été abordé parallèlement par un auteur suisse ([1]) qui à partir de sels quaternaires de méthyl-2 benzothiazolium a obtenu des mérocyanines et à partir de sels de méthyl-2 indolinium a obtenu des spiropyrannes. Enfin, des auteurs russes ([2]) ont aussi réalisé la condensation d'aldéhydes phénylazo salicyliques dans les séries indolinique et phénanthridinique.

1. Nous avons préparé quelques composés dans les séries indolinique

$$\left(X=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},\ Y=N-R,\ R_3=H\right)$$

TABLEAU

Composés	X	Y	Z	R_3	R_8	Rdt (%)	F (°C)	Absorption ultraviolette visible dans EtOH λ_{max} en nanomètre (log ε). é, épaulement				
1	C(CH_3)(CH_3)	NCH_3	OCH_3	H	H	79	203	305 (4,08)	360 (4,02)	382 (4,20)	–	–
2	»	»	OCH_3	»	OCH_3	88	208	300 (3,99)	310 (4,32)	380 (4,25)	392 (4,20)	–
3	»	»	H	»	OCH_3	83 (²)	212	272 (4,30)	296 (4,0)	370 (4,10)	–	–
4	»	NiC_3H_7	OCH_3	»	H	78	147	307 (4,04)	359 (4,10)	384 (4,23)	–	–
5	»	»	NO_2	»	H	69	200	295 (4,05)	–	400 (4,20)	–	–
6	»	»	OCH_3	»	OCH_3	79	140	300 (3,99)	310 (4,32)	380 (4,25)	392 (4,20)	–
7	»	»	NO_2	»	OCH_3	80	195	295 (4,28)	–	415 (4,20)	–	–
8	»	NC_6H_5	OCH_3	»	H	79	147	306 (4,06)	360 (4,12)	384 (4,22)	–	–
9	»	»	NO_2	»	H	70	208	296 (4,01)	–	401 (4,21)	–	–
10	»	»	OCH_3	»	OCH_3	79	195	302 (4,02)	309 (4,30)	381 (4,24)	394 (4,22)	–
11	»	»	NO_2	»	OCH_3	71	221	297 (4,30)	–	–	413 (4,17)	–
12	»	»	H	»	OCH_3	78	141	270 (4,28)	297 (4,1)	369 (4,12)	–	–
13	S	NCH_3	OCH_3	CH_3	OCH_3	79	204	300 é (4,00)	310 (4,04)	350 é (4,02)	372 (4,18)	383 (4,42)
14	»	»	NO_2	CH_3	OCH_3	73	212	297 (3,95)	353 é (4,28)	375 (4,24)	385 (4,60)	–
15	»	»	OCH_3	OCH_3	OCH_3	75	148	295 é (4,10)	308 (41,0)	348 é (4,10)	378 (4,30)	389 (4,69)
16	»	»	NO_2	OCH_3	OCH_3	80	156	302 (4,04)	350 é (3,99)	375 (4,40)	384 (4,75)	–

et benzothiazolinique

$$(X=S, Y=CH_3, R_3 = CH_3, OCH_3).$$

Leurs caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau.

Les aldéhydes phénylazosalicyliques ont été obtenus par une copulation azoïque de l'aldéhyde salicylique ou de l'o.vanilline avec les sels de phényl, pNO$_2$-phényl et pMeO-phényldiazonium.

La structure des composés a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire ^{1}H et la microanalyse a été effectuée par le C.N.R.S.

2. Nous avons étudié le comportement photochromique de ces composés : de façon générale, les spiropyrannes de type phénylazo sont jaunes ou vert jaunes dans l'éthanol et le toluène respectivement et leur λ_{max} varient de 370 à 410 nm selon les combinaisons de la substitution.

Parmi les composés synthétisés ([3]), peu se sont révélés photochromes. Par ailleurs, dans les cas favorables l'absorbance maximum après la photolyse est atteinte de façon beaucoup plus lente, l'ouverture photochimique n'est pas instantanée comme dans le cas des spiropyrannes classiques.

Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le chromophore arylazo absorbe toute l'énergie de photolyse et que le transfert vers la liaison C—O— est particulièrement peu efficace.

Les cinétiques de décoloration thermique (k_Δ) qui ont pu être mesurées par la technique de photolyse-éclair ont les valeurs suivantes :

Composés **2** k_Δ (25°C) (éthanol) $= 5{,}5.10^{-3}\ s^{-1}$ λ_{max} F.O. = 600 nm,
3 k_Δ (25°C) (éthanol) $= 1{,}9.10^{-2}\ s^{-1}$ λ_{max} F.O. = 600 nm,
12 k_Δ (25°C) (éthanol) $= 3{,}22\ s^{-1}$ λ_{max} F.O. = 620 nm,
13 k_Δ (25°C) (toluène) $= 4{,}5.10^{-2}\ s^{-1}$ λ_{max} F.O. = 490 nm

(F.O. = forme ouverte, photomérocyanine).

La discussion que l'on peut aborder sur les constantes cinétiques n'est pas aisée, compte tenu du peu de résultats. Néanmoins, la comparaison des valeurs cinétiques pour les composés indoliniques **2**, **3** et **12**, met en évidence le rôle stabilisateur par effet de conjugaison d'un groupement donneur en position para du groupement phénylazo et l'effet déstabilisateur apporté par un groupement phényle sur l'azote hétérocyclique. (Cette dernière remarque est à rapprocher de ce qui est observé sur les dérivés homologues nitrés en position 6).

Le composé **3** conduit cependant à une photomérocyanine moins stable que son homologue possédant un groupement NO$_2$ en position 6

$$[k_{\Delta 25°C}(EtOH) = 4{,}0.10^{-3}\ s^{-1}\ (^4)]$$

et le maximum d'absorption visible subit, dans l'éthanol, un effet bathochrome sensible ($\Delta\lambda$ = 600-560 = +40 nm).

En conclusion, les résultats obtenus montrent que le groupement phénylazo déplace le spectre d'absorption de la molécule spiropyrannique vers le visible (380 à 410 nm). Mais les propriétés photochromiques en sont très altérées car le groupement phénylazo absorbe toute l'énergie photonique d'excitation et la photocolorabilité résultante de ces molécules est très médiocre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Synthèse.* — Les sels quaternaires et anhydrobases utilisés lors de la condensation spiropyrannique sont obtenus de manière désormais classique [(4), (5)]. Les alédhydes arylazo salicyliques sont obtenus par copulation azoïque.

Exemple : *préparation du phénylazo-5 salicylaldéhyde* (6).

10 g ($10{,}7.10^{-2}$ moles) d'aniline sont dissous dans un erlenmeyer avec 56 ml de HCl 6N. La température du mélange est maintenue inférieure à 5°C par immersion dans un bain glacé et l'on prépare le sel de diazonium par addition d'une solution de 8 g ($9{,}4.10^{-2}$ moles) de nitrite de sodium dans 38 ml d'eau, en contrôlant la température.

A cette solution sont ajoutés avec précaution et en agitant 10 g ($8{,}2.10^{-2}$ moles) de salicylaldéhyde dans 80 ml de NaOH 2N. Un précipité se forme, il est filtré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'éthanol et séché. On obtient un solide brun qui fond à 131°C. Le mode opératoire pour préparer les spiropyrannes est à présent bien connu (7).

Cinétiques. — Les mesures ont été effectuées par la technique de photolyse éclair au laboratoire de Chimie organique physique (Université de Paris VII). Pour étudier les composés arylazo un peu particuliers, nous avons eu recours à une énergie de photolyse de 750 J et une base de temps de l'ordre de 10 µs.

Les spectromètres de RMN et d'absorption ultraviolette visible utilisés sont respectivement le « Jeol » C60 HL et le « Beckman » Acta V.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) R. POLENTARUTTI, *Thèse*, Bâle, 1973.
(2) E. R. ZAKHS, C. A. ZVENIGORODSKAYA et L. S. EFROS, *Khim. Geterot, Soedin*, 12, 1973, p. 1618.
(3) J. C. LE DUC, *Thèse de 3e cycle*, Brest, 1975.
(4) R. C. BERTELSON, *Photochromic Processes Involving Heterocyclic Cleavage*, *in* G. H. BROWN, 1971, p. 168.
(5) R. GUGLIELMETTI, E. PRETELLI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2812.
(6) P. N. NOHAN DAS et C. P. FRIESEDI, *J. Ind. Chem. Soc.*, 49, 1972, p. 8.
(7) R. GUGLIELMETTI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2824.

J. C., L. D. et R. G. :
Laboratoire de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex;*

F. G. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Paris VII,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés de la benzo* (4'.5') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (3.2-c) *pyridine et de la benzo* (4'.5') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (2.3-*d*) *pyridazine*. Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

Le formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 phénéthyl-5 furanne est cyclisé en phénéthyl-2 carbométhoxy-3 furo (3.2-*c*) pyridone-4 et en phénéthyl-2 carbométhoxy-3 furo (2.3-*d*) pyridazinone-4. L'acide polyphosphorique transforme ces composés en dérivés de deux nouveaux hétérocycles :

Benzo (4'.5') cyclohepta (1'.2'-4.5) furo (3.2-*c*) pyridine

et

Benzo (4'.5') cyclohepta (1'.2'-4.5) furo (2.3-*d*) pyridazine.

Dans le cadre des réactions d'annellation en série furannique, nous avons envisagé la synthèse de nouveaux hétérocycles au départ du phénéthyl-5 furfural ([1]) **1**.

Par condensation avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle, l'acétal diéthylique du phénéthyl-5 furfural **2** donne l'adduit **3**. Celui-ci et son hydrogénat partiel **4** ne sont pas isolés. Appliquée au composé **4**, la pyrolyse d'Alder-Rickert permet d'obtenir le diester-acétal **5** hydrolysable en diester-aldéhyde **6**.

En présence de nitrométhane et d'éthylate de sodium ([2]), on prépare le nitro-alcool **7** qui se cyclise au cours de l'hydrogénation sous pression. La déshydratation acidocatalysée de l'intermédiaire **8** conduit à la furo (3.2-*c*) pyridone **9**. Par traitement à l'acide polyphosphorique, on obtient le céto-lactame **10** dérivant de la benzo (4'.5') cyclohepta (1'.2'-4.5) furo (3.2-*c*) pyridine; celui-ci se transforme en dérivé chloré **11** sous l'action de l'oxychlorure de phosphore.

L'hydrazine et la méthylhydrazine ($R' = CH_3$) [([3]), ([4])] cyclisent le diester-aldéhyde **6** en furo (2.3-*d*) pyridazinones **13**. L'hydrazone intermédiaire **12** est isolée dans le cas où $R' = CH_3$. Le passage des furopyridazinones **13** aux dérivés de la benzo (4'.5') cyclohepta (1'.2'-4.5) furo (2.3-*d*) pyridazine **15** peut s'effectuer directement, ou par l'intermédiaire des acides-lactames **14**; on opère la cyclisation des dérivés **13** et **14** avec l'acide polyphosphorique.

Notons enfin la facilité d'accès aux styrylfurannes polyfonctionnels **18** et **19** en partant du diester-aldéhyde **6**. L'enchaînement éthylénique de ces composés résulte d'une halogénation par le N-bromosuccinimide, suivie d'une déshydrohalogénation au moyen de la triéthylamine.

(*Diéthoxy*) *méthyl*-2 *phénéthyl*-5 *furanne* **2**, $C_{17}H_{22}O_3$. $É_{12}$ 201°, n_D^{20} 1,511. RMN ($\delta.10^6$) ($CDCl_3$, TMS) : C_6H_5 7,20 s; H_3 et H_4 6,25 d et 5,87 d; $-CH\langle^{O-}_{O-}$ 5,4 s; CH_2-O- 3,6 q; CH_2-CH_2 2,93 s; CH_3 1,22 t.

(*Diéthoxy*) *méthyl*-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *phénéthyl*-5 *furanne* **5**, $C_{21}H_{26}O_7$. $É_{20}$ 254-258°. Ce composé est mélangé au dérivé **6** par suite d'une décomposition partielle (RMN).

Formyl-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *phénéthyl*-5 *furanne* **6**, $C_{17}H_{16}O_6$. F (éther) 51°. Infrarouge (KBr) ([5]) : ν_{CO} ester 1 740 et 1 715 cm^{-1}; ν_{CO} aldéhyde 1 690 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) $H_{aldéhyde}$ 9,8 s; H_5C_6 7,20 s; CH_3 3,97 et 3,83 s; CH_2CH_2 3,20 m.

(*Hydroxy*-1' *nitro*-2') *éthyl*-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *phénéthyl*-5 *furanne* **7**, $C_{18}H_{19}NO_3$. F (éther) 72°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 440 cm^{-1}; ν_{CO} 1 720 et 1 700 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) : C_6H_5 7,20 s; OH 5,60 m; $H_{2'}$ 4,60 m; $H_{1'}$ 4,25 m; CH_3 3,90 et 3,80 s; CH_2CH_2 3,10 m.

Phénéthyl-2 *carbométhoxy*-3 *tétrahydro*-4.5.6.7 *oxo*-4 *hydroxy*-7 *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **8**, $C_{18}H_{17}NO_5$. F (éthanol) 157°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH} et NH 3 875 et 3 250 cm^{-1}; ν_{CO} ester 1 730 et 1 710 cm^{-1}; ν_{CO} lactame 1 675 et 1 660 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : C_6H_5 7,20 s; OH et NH 9,10 et 5,60 s; H_7 4,60 m; CH_3 3,75 s; CH_2CH_2 et H_6 3,20 m.

Phénéthyl-2 *carbométhoxy*-3 *dihydro*-4.5 *oxo*-4 *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **9**, $C_{17}H_{15}NO_4$. F (toluène) 173°. Infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 300 à 2 700 cm^{-1}; ν_{CO} ester 1 735 et 1 715 cm^{-1}; ν_{CO} lactame 1 650 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) (6) : H_6 7,40 d, J_{6-7} = 7 cps; C_6H_5 7,22 s; H_7 6,40 d, J_{7-6} = 7 cps; CH_3 3,95 s; CH_2CH_2 3,20 m.

Dihydro-1.2 *dioxo*-1.12 *benzo* (4'.5') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **10**, $C_{16}H_{11}NO_3$. F (chloroforme) 230°. Infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 200 à 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1 665 et 1 640 cm^{-1}.

Chloro-1 *oxo*-12 *benzo* (4'.5') *cyclophepta* (1'.2'-4.5) *furo* (3.2-*c*) *pyridine* **11**, $C_{16}H_{10}NO_2Cl$. F (Cl_4C) 165°. Infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 663 cm^{-1}. RMN : ($CDCl_3$), H_3 8,30 d, J_{3-4} 7 cps; H_{11} 7,70 m; $H_{4,8,9,10}$ 7,35 m; $H_{6,7}$ 3,27 s.

N-méthylhydrazone du formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 phénéthyl-5 furanne **12** (R' = CH_3) $C_{18}H_{20}N_2O_5$. F (Cl_4C) 100°. Infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 385 cm^{-1}; ν_{CO} 1 733 et 1 710 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : $H-\underset{|}{C}=N$ 7,85 s; C_6H_5 7,35 s; HN 6,40 s; CH_3 3,93 et 3,85 s; CH_3N et CH_2CH_2 3,25 m.

Phénéthyl-2 carbométhoxy-3 dihydro-4.5 oxo-4 furo (2.3-d) pyridazine **13** (R' = H), $C_{16}H_{14}N_2O_4$. F (éthanol) 215°. Infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 305 à 2 800 cm^{-1}; ν_{CO} ester 1 740 et 1 723 cm^{-1}; ν_{CO} lactame 1 660 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : H_7 8,20 s; C_6H_5 7,25 s; CH_3 3,95 s; CH_2CH_2 3,30 m; NH 11,65 s.

Phénéthyl-2 carbométhoxy-3 dihydro-4.5 oxo-4 méthyl-5 furo (2.3-d) pyridazine **13** (R' = CH_3), $C_{17}H_{16}N_2O_4$. F (éthanol) 100°. Infrarouge (KBr) : ν_{CO} ester 1 705 cm^{-1}; ν_{CO} lactame 1 670 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : H_7 8,10 s; C_6H_5 7,22 s; CH_3 3,95 et 3,85 s; CH_2CH_2 3,25 m.

Phénéthyl-2 carboxy-3 dihydro-4.5 oxo-4 furo (2.3-d) pyridazine **14** (R' = H), $C_{15}H_{12}N_2O_4$. F (CH_3CO_2H) 208°. Infrarouge (KBr) : ν_{NH} et ν_{OH} 3 250 à 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} acide 1 740 cm^{-1}; ν_{CO} lactame 1 630 cm^{-1}.

Dihydro-1.2 *dioxo*-1.12 *benzo* (4'.5') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (2.3-*d*) *pyridazine* **15** (R' = H), $C_{15}H_{10}N_2O_3$. F (CH_3CO_2H) 316°. Infrarouge (KBr) ν_{NH} 3 360 à 2 880 cm^{-1}; ν_{CO} 1 670 et 1 650 cm^{-1}.

Dihydro-1.2 *méthyl*-2 *dioxo*-1.12 *benzo* (4'.5') *cyclohepta* (1'.2'-4.5) *furo* (2.3-*d*) *pyridazine* **15** (R' = CH_3), $C_{16}H_{14}N_2O_3$. F (éthanol) 190°. Infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 670 et 1 650 cm^{-1}; $\nu_{C=N}$ 1 630 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : H_4 8,28 s; H_{11} 8 m; $H_{8,9,10}$ 7,50 m; CH_3 3,95 s; CH_2CH_2 3,33 s.

Oxime du formyl-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *phénéthyl*-5 *furanne* **16**, $C_{17}H_{17}NO_6$. F (éthanol) 105°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 345 cm^{-1}; ν_{CO} 1 735 et 1 720 cm^{-1}; $\nu_{C=N}$ 1 630 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : OH 9,25 s; $\mathrm{H-\underset{|}{C}=N}$ 8,25 s; C_6H_5 7,25 s; CH_3 3,90 et 3,83 s; CH_2CH_2 3,15 m.

Cyano-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *phénéthyl*-5 *furanne* **17**, $C_{17}H_{15}NO_5$. F (Cl_4C) 85°. Infrarouge (KBr) : $\nu_{-C\equiv N}$ 2 217 cm^{-1}; ν_{CO} 1 725 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : C_6H_5 7,25 s; CH_3 3,95 et 3,85 s; CH_2CH_2 3,15 m.

Cyano-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *styryl*-5 *furanne* **18**, $C_{17}H_{13}NO_5$. F (benzène) 107°. Infrarouge (KBr) : $\nu_{-C\equiv N}$ 2 218 cm^{-1}; ν_{CO} 1 745 et 1 720 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 630 cm^{-1}; γ $\overset{H}{>}C=C\underset{H}{<}$ 970 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : C_6H_5 et $\overset{H}{>}C=C\underset{H}{<}$ 7,67 à 7,23 m; CH_3 3,94 et 3,88 s.

Formyl-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *styryl*-5 *furanne* **19**, $C_{17}H_{14}O_6$. F (benzène) 125°. Infrarouge (KBr) : ν_{CO} ester 1 745 et 1 715 cm^{-1}; ν_{CO} aldéhyde 1 690 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 625 cm^{-1}; γ $\overset{H}{>}C=C\underset{H}{<}$ 972 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : $\mathrm{H-\underset{|}{C}=O}$ 9,88 s; C_6H_5 et $\overset{H}{>}C=C\underset{H}{<}$ 7,20 à 7,70 m; CH_3 3,95 et 3,85 s.

Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) L. MAVOUNGOU GOMÈS, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 145.
(2) E. BISAGNI et C. RIVAILLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 519.
(3) M. C. ZALUSKI, *Thèse Doctorat d'État ès Sciences*, Paris, 1970.
(4) G. LEGUILLANTON et A. DAVER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 643.

(5) Spectres infrarouges réalisés par M[lle] M. H. Hydrio sur appareil « Perkin-Elmer » n° 257.
(6) Spectres RMN réalisés par M. J. Delaunay sur appareil « Hitachi-Perkin-Elmer » n° 32.

Laboratoire de Recherche de Chimie organique,
U.E.R. des Sciences médicales
et pharmaceutiques,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers*
et
Équipe de Recherche C.N.R.S., n° 14,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers Cedex.*

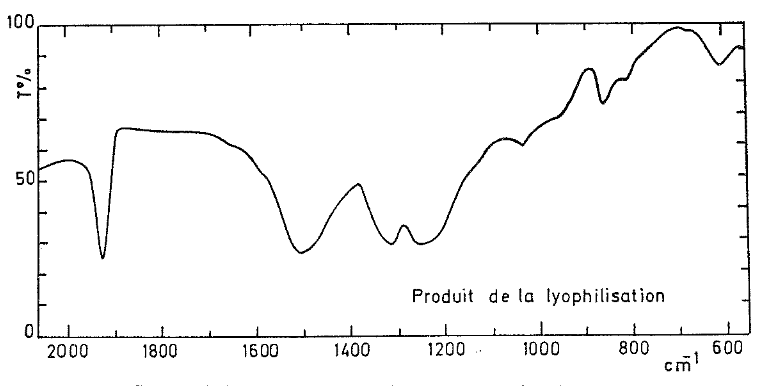
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'un nouveau composé de formule* CuN_2O_4.

Note (*) de M. **Pierre Tarte** et Mme **Monique Liégeois-Duyckaerts**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons isolé un nouveau composé de formule CuN_2O_4 en sublimant l'eau d'une solution aqueuse concentrée correspondant à un rapport 1/2 d'ions cuivriques et nitrite. Le sel obtenu, extrêmement hydrolysable, n'est pas un nitrite normal de cuivre mais bien, comme la spectrométrie infrarouge nous a permis de le mettre en évidence, un nitrate nitrosyle de Cu (II).

Au cours de différentes tentatives effectuées au laboratoire en vue de préparer du nitrite normal de cuivre (II), nous avons isolé un nouveau composé pour lequel nous présentons ici les premières caractéristiques physico-chimiques.



Spectre infrarouge du produit obtenu par lyophilisation.

Lorsqu'on essaie de préparer le nitrite normal de cuivre en solution aqueuse par diverses réactions de double décomposition, on obtient, par concentration des solutions, la formation de sels basiques. L'ion nitrite dérive d'un acide assez faible et très instable, si bien qu'en présence d'un cation acide, tel que le cuivre, l'hydrolyse des ions nitrite et la dismutation de l'acide nitreux formé conduisent à la formation simultanée du nitrite et du nitrate basiques de cuivre : $Cu(NO_2)_2.3\,Cu(OH)_2$ et $Cu(NO_3)_2.3\,Cu(OH)_2$.

Pour éviter au maximum la réaction d'hydrolyse, nous avons procédé à l'élimination du solvant par lyophilisation. On mélange à 0°C les quantités correspondant aux proportions stœchiométriques de solutions concentrées de nitrite de baryum et de sulfate de cuivre. Après centrifugation du sulfate de baryum formé, on congèle rapidement la solution dans de l'azote liquide et on élimine l'eau par sublimation. Pour la dessiccation du produit congelé, nous avons utilisé un appareil commercial « Leybold-Heraeus », type GE.

Le solide obtenu après lyophilisation est de couleur brun-vert, il se décompose rapidement à l'air; aussi, toutes les manipulations ultérieures ont-elles été effectuées sous atmosphère sèche.

Plusieurs tests physiques et chimiques ont montré que le composé obtenu ne correspondait à aucun des composés résultant de l'hydrolyse de la solution.

1. Le diagramme de diffraction X, la courbe thermogravimétrique, ainsi que le spectre infrarouge sont différents de ceux donnés par le nitrite ou le nitrate basiques de cuivre.

2. Le composé est notablement soluble dans l'acétonitrile, ce qui n'est le cas, ni pour le nitrite, ni pour le nitrate basiques.

3. Il est extrêmement sensible à l'eau et à l'humidité : en atmosphère non desséchée, il bleuit en quelques minutes; dans l'eau, il réagit instantanément en dégageant des vapeurs nitreuses et en formant du nitrate basique.

TABLEAU

Résultats des dosages du cuivre

Composé	% Cu calculé	% Cu déterminé par électrolyse
$Cu(NO_2)_2.3\,Cu(OH)_2$	56,7	56,4
$Cu(NO_3)_2.3\,(Cu(OH)_2$	52,9	52,7
Composé obtenu à partir :		
— d'une solution $\sim 2.10^{-1}$M en Cu^{++}		41,7
— d'une solution $\sim 10^{-1}$M en Cu^{++}		44,1
CuN_2O_4	40,8	

4. L'analyse chimique donne une teneur en cuivre très différente de celle calculée et observée pour les sels basiques (tableau).

L'ensemble de ces résultats nous a permis de conclure à l'existence d'un nouveau composé qui, d'après les résultats de l'analyse chimique et de la thermogravimétrie, répondrait à la formule CuN_2O_4. En fait, les légères différences entre valeurs observées et calculées pourraient correspondre à la présence de quelques pour-cent de nitrate basique, résultat de l'hydrolyse excessivement rapide du composé.

Le pouvoir réducteur du composé n'a pu être déterminé en solution aqueuse, vu la compétition existant entre les réactions d'hydrolyse et d'oxydation.

Aussi, nous sommes nous orientés vers les méthodes physiques d'analyse, et en particulier la spectrométrie infrarouge, pour tenter de déterminer s'il s'agit d'un véritable nitrite de cuivre $Cu(NO_2)_2$.

Pour éviter les réactions d'échange possibles entre notre composé et les sels solubles tels que KCl, KBr, ..., nous avons dipersé les échantillons dans de l'iodure d'argent. L'allure générale du spectre infrarouge du produit obtenu par lyophilisation est schématisée sur la figure.

Les spectres infrarouges des sels basiques ont été publiés par P. Tarte ([1]).

Le spectre du produit lyophilisé est caractérisé dans le domaine des hautes fréquences par une bande assez fine située à 1 900 cm^{-1}, puis par un groupe de trois bandes plus

larges localisées entre 1 200 et 1 500 cm^{-1}. Ce spectre est essentiellement différent de celui des nitrites normaux [(2), (3), (4)] : la bande à 1 900 cm^{-1} se situe plutôt dans le domaine de vibration de valence des groupements nitrosyle (5). Ce comportement vibrationnel suggère fortement que le CuN_2O_4 est un nitrate nitrosyle : le domaine 1 200-1 500 cm^{-1} correspond bien à celui des vibrations de valence antisymétrique des groupements nitrate (4).

Cette conclusion est renforcée par le fait que l'hydrolyse du composé aboutit à l'obtention directe du nitrate basique, sans formation intermédiaire de nitrite basique; cette observation laisse présupposer l'existence d'un groupement nitrate dans notre composé.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 13, 1958, p. 107.
(2) P. Tarte, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, Ser. 1, 78, 1956, p. 244.
(3) P. Tarte et R. Blanpain, *Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg.*, 50, 1964, p. 99.
(4) S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw Hill, London, 1972.
(5) N. G. Connelly, *Inorg. Chim. Acta, Rev.*, 6, 1972, p. 47-89.

Département de Chimie générale et Chimie physique,
Institut de Chimie,
4000 *Sart Tilman, Liège* 1,
Belgique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Essai d'interprétation de mesures de tension superficielle effectuées sur des solutions de copolymères séquencés polystyrène/polyvinylpyridinium.* Note (*) de MM. **Pascal Marie, Joseph Selb** et **Yves Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié le comportement des copolymères séquencés polystyrène/polyvinylpyridinium aux interfaces air/liquide. On a montré en particulier que ces copolymères n'abaissent pas la tension superficielle de l'eau ou d'un mélange eau-méthanol. On a expliqué ce résultat par la formation de micelles de copolymère.

Le présent travail s'insère dans le cadre des recherches que nous avons entreprises depuis quelques années sur les propriétés tensioactives des copolymères séquencés ou greffés. Ainsi, nous avons montré dans un récent mémoire ([1]) qu'un copolymère comportant une séquence chlorure de polyvinylpyridinium liée à une séquence hydrophobe styrénique ou

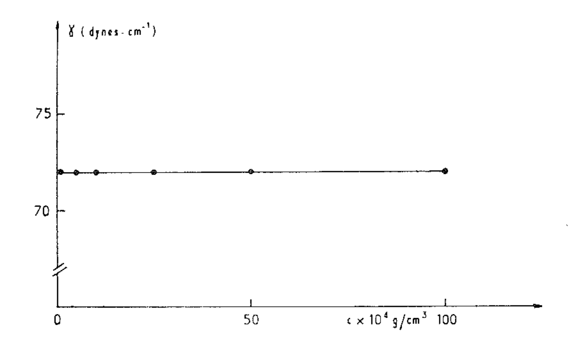


Fig. 1. — Tension superficielle de solutions aqueuses du copolymère PM3 en fonction de la concentration en polymère. (Mesures effectuées par la méthode de la plaque de Wilhelmy.)

isoprénique et mis en présence de deux solvants non miscibles et préférentiels de chaque séquence tels l'eau et le toluène conduit à des émulsions stables de type huile dans eau ou eau dans huile. D'une manière générale, le pouvoir émulsifiant des copolymères s'explique — comme dans le cas des amphiphiles classiques — par la localisation préférentielle des molécules de l'agent émulsionnant à l'interface entre les deux liquides. Au vu de ces résultats, il nous a paru intéressant d'examiner si les copolymères séquencés, dont les molécules présentent — à l'instar des molécules de savon — un caractère amphipathique prononcé, ont également tendance à s'adsorber préférentiellement aux interfaces air-liquide.

Dans la présente Note, nous présentons les résultats que nous avons obtenus à partir de mesures de tension superficielle effectuées sur des solutions de copolymères de type hydrophile-hydrophobe dans l'eau ou dans un mélange eau-méthanol.

Les copolymères auxquels nous avons fait appel dans cette étude sont des copolymères biséquencés polystyrène/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium et polystyrène/bromure de

polyvinyl-4-éthylpyridinium dont nous avons décrit le mode de préparation dans des articles antérieurs [(1), (2)]. Les caractéristiques physicochimiques des copolymères mis en expérience sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Les tensions superficielles ont été mesurées à la température de 25°C avec un tensiomètre Lauda — fonctionnant selon la méthode de la plaque de Wilhelmy, ou la méthode de l'anneau de Du-Nouy — sur des solutions de copolymère dans l'eau (échantillon PM 3) ou dans un mélange eau-méthanol renfermant 34 % en poids d'eau (échantillon JS41E).

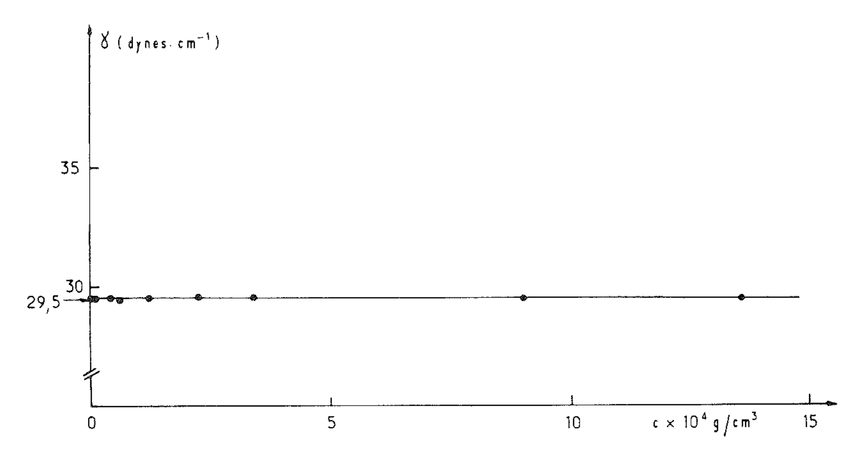


Fig. 2. — Tension superficielle de solutions du copolymère JS41E dans un mélange méthanol-eau (34 % en poids d'eau) et en présence de LiBr 0,1 M en fonction de la concentration en polymère. (Mesures effectuées par la méthode de l'anneau de Du-Nouy.)

Les résultats que nous avons enregistrés sont illustrés sur les figures 1 et 2. Nous avons également reproduit sur la figure 3 les valeurs des tensions superficielles relatives à des solutions aqueuses de chlorure de polyvinyl-2-pyridinium.

TABLEAU

Caractéristiques moléculaires des copolymères

Type	Référence	% styrène	M_w polystyrène	M_w copolymère
Polystyrène/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium	PM3	23	3 700	16 000
Polystyrène/bromure de polyvinyl-4-éthylpyridinium	JS41E	9	3 000	33 000

On constate, d'une manière générale, que la tension superficielle des solutions de copolymère ne varie pas avec la concentration en polymère. Cette constance de la tension superficielle dans le domaine de concentration étudié ne peut s'expliquer que si l'on admet que les molécules de copolymère — à l'encontre des molécules de savon — ne sont pas localisées préférentiellement à l'interface (air/eau ou air/méthanol-eau dans notre cas), mais se répartissent uniformément au sein de la solution.

Cette différence entre le comportement des copolymères séquencés et celui des savons peut s'expliquer de la façon suivante. Dans le cas des savons, les dimensions du groupe polaire constituant la partie hydrophile sont faibles par rapport à celles de la partie hydrophobe qui présente peu d'affinité vis-à-vis du solvant. Ceci se traduit, d'une part, par l'adsorption préférentielle des molécules à l'interface, ce qui provoque un abaissement de la tension superficielle, et, d'autre part, par l'association d'un certain nombre de molécules sous forme de micelles à partir d'une certaine concentration appelée communément concentration micellaire critique : c. m. c. (pour les concentrations supérieures à la c. m. c., la tension superficielle ne varie plus). Dans le cas des copolymères séquencés considérés et pour lesquels les dimensions des séquences hydrophiles sont supérieures à celles des séquences hydrophobes, nous avons montré dans un précédent mémoire [2] que ce phénomène d'association de plusieurs molécules sous forme de micelles se produit également. Cependant, les molécules individualisées qui, soit existent seules, soit sont en équilibre avec les molécules constituant les micelles, n'ont pas tendance à se concentrer de préférence à la surface, car elles adoptent nécessairement elles aussi une conformation telle que la partie hydrophobe — en l'occurence la séquence styrénique — soit entourée et protégée par la partie hydrophile, c'est-à-dire la séquence vinylpyridinium qui, elle, est soluble dans le milieu solvant. Pour cette raison, on a coutume de parler de micelles monomoléculaires pour les molécules de copolymères dispersées et de micelles plurimoléculaires lorsque les molécules s'agrègent. Les séquences styréniques constituant le cœur des micelles, on conçoit que les forces d'attraction qui se manifestent entre les séquences vinylpyridinium et les groupements hydroxylés des molécules de solvant puissent maintenir les molécules de copolymère au sein de la solution. On comprend alors pourquoi, à l'image des homopolymères polyvinylpyridinium (*fig.* 3), ces copolymères ne présentent aucun caractère tensioactif vis-à-vis des liquides considérés. On ne peut donc déterminer pour ce type de copolymères la concentration micellaire critique à partir de mesures de tension superficielle comme cela se fait couramment pour les savons. Il faut en conséquence avoir recours à d'autres méthodes comme la diffusion de la lumière. Ainsi, par exemple, dans le cas de l'échantillon JS41E, l'étude par diffusion de la lumière de l'intensité diffusée en fonction de la concentration (*fig.* 4) montre l'existence d'une concentration micellaire critique (correspondant au passage des molécules isolées aux molécules agrégées) se situant

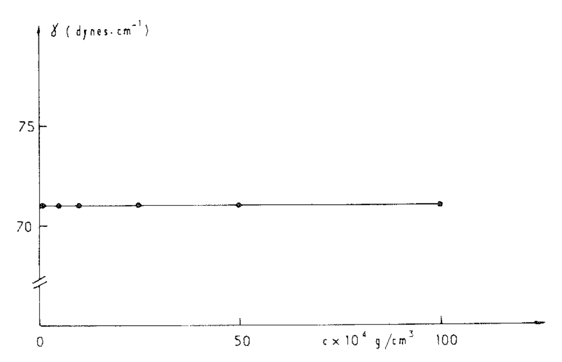


Fig. 3. — Tension superficielle de solutions aqueuses de chlorure de polyvinyl-2-pyridinium (M_w = 11 000) en fonction de la concentration en polymère. (Mesures effectuées par la méthode de la plaque de Wilhelmy.)

vers 1.10^{-4} g/cm^3. Il convient de remarquer que dans le cas des polymères la transition est moins brutale que pour les savons, à cause sans doute d'une certaine polydispersité des chaînes polymériques.

Ces résultats, bien que préliminaires, permettent néanmoins d'affirmer que le comportement des copolymères séquencés polystyrène/polyvinylpyridinium aux interfaces air/eau ou air/eau-méthanol diffère fondamentalement de celui des savons classiques.

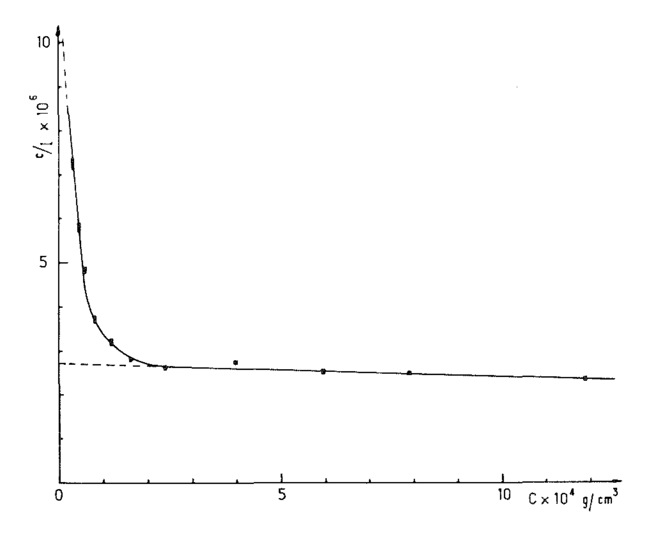


Fig. 4. — Copolymère JS41E en solution dans un mélange méthanol-eau (34 % en poids d'eau) et en présence de LiBr 0,1 M, Diffusion de la lumière : variation du rapport *c*/I (angle d'observation 90°) en fonction de la concentration en polymère.

En revanche, il doit en aller tout autrement lorsqu'un copolymère séquencé est mis en présence de deux liquides non miscibles dont chacun est un solvant préférentiel de chaque type de séquence. Dans ce cas précis la majeure partie des molécules de copolymère doit se situer à l'interface sinon on ne pourrait expliquer le pouvoir émulsifiant de ces substances. Dans un proche avenir, nous nous proposons d'étudier notamment à partir de mesures de tension interfaciale la conformation des molécules de copolymères séquencés aux interfaces liquide-liquide.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) P. Marie, Y-Lê Herrenschmidt et Y. Gallot, *Makromol. Chem.* (sous presse).
(2) J. Selb et Y. Gallot, *J. Polymer Sc.*, part B, 13, 1975, p. 615.

Centre de Recherches sur les Macromolécules du C.N.R.S.,
6, rue Boussingault,
67083 Strasbourg Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la réduction de l'oxygène sur couches minces de phtalocyanines monomères de cuivre et de fer sur or en présence de solutions d'éthanol.* Note (*) de MM. **Michel Savy** et **Gilles Meyer**, présentée par M. Georges Champetier.

L'activité de couches de 5 000 Å d'épaisseur environ de phtalocyanines de fer et de cuivre a été déterminée par la méthode tensiocinétique. La présence d'éthanol se traduit par une augmentation de la réversibilité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. La phtalocyanine de cuivre se montre plus stable que celle de fer et plus active que le support d'or.

L'activité des phtalocyanines de cuivre, nickel, cobalt et fer, vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, a été étudiée par plusieurs auteurs [(1)-(4)]. La phtalocyanine de fer se montre systématiquement plus active que celle de cuivre, son activité dans certaines conditions en milieu alcalin (2) étant comparable à celle du platine platiné.

TABLEAU I

Potentiels mV E/E_R *pour* $i = 10\ \mu A.cm^{-2}$

		Concentrations en alcool (%)				
		0	10	20	30	40
		pH				
		13,3	13,8	14,3	14,8	15,3
Potentiels mV/E_R	PcCu	−340	−306	−299	−289	−262
	PcFe.....	−340	−335	−324	−291	−265
	Au.......	−270	−326	−296	−282	−261

Un mécanisme de réduction de l'oxygène en milieu alcalin a pu être présenté sur les monomères (5) et sur les polymères [(6a), (6b)]. Dans tous les cas, il se produit une étape préalable de chimisorption conduisant à la formation de $O_2^{\delta -}$ avec $\delta = 1$ ou $\delta = 2$ susceptible de réagir avec H_2O pour donner des radicaux HO_2 ou OH. Le polymère se montre toujours plus actif et plus conducteur que le monomère [(6a), (6b), (7)].

Dans un certain nombre de systèmes appliqués comme les piles méthanol et éthanol, où une solution alcoolique se trouve en contact avec l'électrode d'oxygène, les radicaux formés lors de la réduction de l'oxygène peuvent se recombiner avec l'alcool et affecter ainsi la cinétique de la réaction électrochimique.

La présente Note a pour objet la mise en évidence de cet effet sur des électrodes de phtalocyanines de cuivre et de fer sur support d'or, en présence de différentes solutions alcooliques alcalines.

Les électrodes de phtalocyanines de fer et de cuivre sont obtenues par volatilisation sous vide sur un support d'or selon une méthode décrite précédemment (5). Les épaisseurs mesurées par une méthode optique (5) sont, dans les deux cas, voisines de 5 000 Å. La surface des électrodes est de 0,125 cm^2.

Un circuit potentiostatique classique est utilisé, comprenant un potentiostat Fabelle avec générateur S.T. 1 et un enregistreur XY 7000 AM « Hewlett Packard ». Tous les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé. La contre électrode est constituée par une plaque d'or.

Les solutions sont composées de KOH 0,1 N auquel on ajoute 10, 20, 30 et 40 % en volume d'éthanol. Les pH correspondants sont calculés par la méthode d'interpolation linéaire faisant intervenir l'échelle de pH de l'alcool pur. Ils sont respectivement de 13,3, 13,8, 14,3, 14,8 et 15,3.

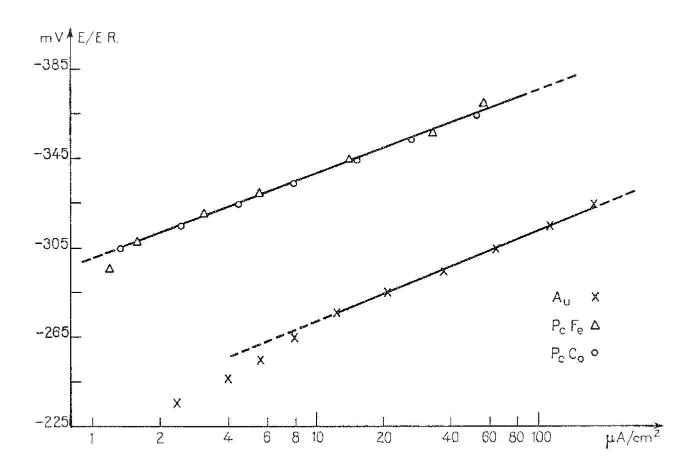


Fig. 1. — Activités du support et des couches minces de PcFe et de PcCu.

Les courbes courant-tension pour Au, PcFe et PcCu, sont représentées en milieu KOH 0,1 N par la figure 1 en coordonnées semilogarithmiques. Les potentiels sont indiqués par rapport au potentiel d'oxygène réversible à quatre électrons.

Les pentes sont identiques : 40 mV/décade. Sur l'or, initialement plus actif (vitesse de balayage 15 mV/s), la surface étant traitée comme indiqué dans ([8]), après plusieurs minutes d'immersion l'activité décroît et devient inférieure à celle des phtalocyanines de fer et de cuivre. La pente de Tafel se stabilise à 80 mV/décade. Le potentiel à courant nul croît, sans augmentation correspondante du courant, jusqu'à +200 mV E.C.S. Par contre, les courbes courant-tension sur PcFe et PcCu sont stables sur des durées supérieures à plusieurs jours.

En présence d'éthanol, les potentiels pris par rapport à l'électrode d'oxygène réversible à quatre électrons aux pH correspondants, sont donnés pour un courant de 10 $\mu A.cm^{-2}$ par le tableau I. Le potentiel de l'électrode à oxygène réversible par rapport au calomel saturé est obtenu par l'expression (1) :

$$E_R^{mV} = 1\,228 - 59\,pH - 246. \quad (1)$$

Il est à noter que l'accroissement de concentration d'éthanol se traduit pour les phtalocyanines de fer et de cuivre par un accroissement régulier de l'activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Pour l'or, un maximum d'irréversibilité est observé pour de faibles concentrations d'éthanol.

A une concentration de 30 % les courbes courant-tension, pour les phtalocyanines de fer et de cuivre, sont représentées par la figure 2. Les activités se classent dans l'ordre

$$PcFe > PcCu > Au.$$

Les courbes courant-tension pour PcFe et PcCu sont sensiblement linéaires. Pour l'ensemble des concentrations étudiées les résultats concernant l'activité sont représentés par le tableau II.

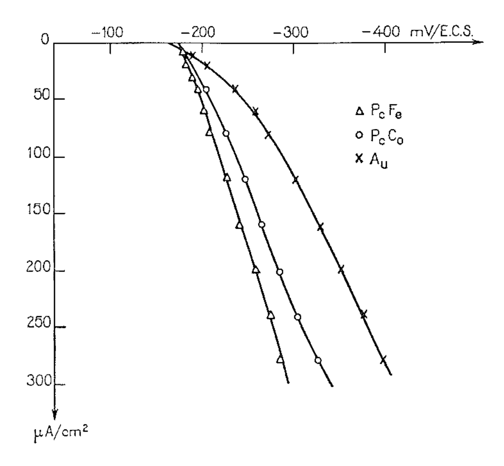


Fig. 2. — Activités des phtalocyanines de fer et de cuivre à une concentration de 30 %.

Sur PcFe, les résistances correspondantes vont en décroissant pour des concentrations croissantes d'éthanol, l'examen des électrodes indiquant une dissolution partielle de la couche mince.

TABLEAU II

		C_2H_5OH (%)				
		0	10	20	30	40
		pH				
		13,3	13,8	14,3	14,8	15,3
Au	E_0 mV/E.C.S.	−40	−145	−150	−155	−164
	Log $i = f$(V)	Linéaire 40 mV/décade	-	-	-	-
PcFe	E_0 mV/E.C.S.	+30	−160	−170	−175	−180
	Log $i = f$(V)	Linéaire	-	-	-	-
	dV/di Ω	40 mV/décade	575	375	325	250
PcCu	E_0 mV/E.C.S.	−100	−160	−168	−175	−175
	Log $i = f$(V)	Linéaire, 40 mV/décade	-	-	-	-
	dV/di Ω		450	450	475	300

Sur PcCu les résistances restent pratiquement constantes, une légère décroissance étant observée pour 40 % d'éthanol. L'examen, par des méthodes optiques, n'a pas permis de déceler de dissolution sensible.

Un changement de nature de l'étape limitative est obtenu par addition d'éthanol. Dans KOH pure la conduction élevée de la couche est interprétée ([5]) par un phénomène d'injection de charges dû à l'ionisation des molécules de O_2 adsorbé sous la forme $O_2^{\delta -}$.

En présence d'éthanol, la concentration de $O_2^{\delta -}$ diminuerait par suite d'une recombinaison, ce qui entraînerait une diminution correspondante de la densité de porteurs dans la couche de phtalocyanine. L'augmentation d'activité en fonction du pH [([6b]), ([8])] pourrait s'interpréter par une accumulation de charges négatives dans la double couche.

En conclusion, l'addition d'éthanol se traduit par un accroissement de l'activité pour des polarisations faibles et moyennes sur PcFe et PcCu. Les courbes courant-tension indiquent un changement de mécanisme, le phénomène limitatif devenant la résistance de la couche mince de phtalocyanines. Les activités étant en présence d'éthanol supérieures à celles de l'or, un mécanisme réactionnel faisant intervenir les fissures dans la couche mince peut être exclu. Pour obtenir des courants plus importants, il est nécessaire de diminuer la chute ohmique en opérant avec des couches plus minces qui ne se dissolvent pas (c'est-à-dire PcCu) ou d'augmenter le degré de polymérisation. Une électrode composée de PPcCu, imprégnée sur des noirs de charbon est *a priori* intéressante.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) H. Jahnke et M. Schonborn, *Comptes rendus 3e Journées Internationales d'Étude des Piles à Combustibles*, Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1969.

(2) A. Kozawa, V. E. Zilionis, R. J. Brodd et R. A. Powers, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 1470.

(3) M. Savy, P. Andro, C. Bernard et G. Magner, *Electrochim. Acta*, 18, 1973, p. 191.

(4) H. Alt, H. Binder et G. Sanstede, *J. Catal.*, 28, 1973, p. 8; *J. Electroanal. Chem.*, 31, 1971, p. 19.

(5) M. Savy, C. Bernard et G. Magner, *Electrochim. Acta*, 20, 1975, p. 383.

(6) (*a*) A. J. Appleby, J. Fleisch et M. Savy, *J. Catal.* (sous presse); (*b*) M. Savy, P. Andro et C. Bernard, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 403.

(7) M. Meier, W. Albrecht, V. Tchirwitz et E. Zimmerhackl, *Ber der Bunseng*, 77, 1973, p. 843.

(8) M. Bonnemay, C. Bernard, G. Magner et M. Savy, *Electrochim. Acta*, 16, 1970, p. 537.

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée de l'influence des solvants (chlorés et CS_2) sur la stabilité des complexes par liaison hydrogène en solution.* Note (*) de MM. **Hervé Huser**, **Maurice Guérin** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

On examine l'influence des solvants sur la stabilité des complexes par liaison hydrogène étudiée par spectrométrie infrarouge. On généralise, pour un nombre élevé d'accepteurs de proton, et pour des solvants aussi divers que CS_2 et les dérivés halogénés, la possibilité d'attribuer la variation apparente de cette stabilité à des interactions spécifiques accepteur-solvant.

Pour rendre compte quantitativement des variations, en fonction du milieu, des constantes de formation K_{AB} d'un complexe 1 : 1 formé entre un donneur de proton A et un accepteur B, nous avons déjà proposé une interprétation basée sur l'existence d'interactions entre le soluté B et les solvants [1].

Compte tenu d'approximations, que nous avons justifiées [2], nous avons avancé que la constante de formation d'un complexe par liaison hydrogène $K_{AB/S'}$ dans un solvant S' (autre que le cyclohexane, solvant de référence S), pouvait être calculée à partir de la valeur $K_{AB/S}$ déterminée dans le solvant de référence; et compte tenu des interactions BS', de constante d'équilibre $K_{BS'/S}$, considérées aussi dans le solvant S :

$$K_{AB/S'\,calc} = K_{AB/S}/(1+K_{BS'/S}\,C_{S'}). \tag{1}$$

Ces hypothèses ont été vérifiées, à ce jour, sur de nombreux solvants chlorés, mais uniquement avec deux bases (le tétrahydrofuranne et la pyridine). Un premier objectif de cette étude est donc d'en vérifier la généralité sur un nombre de bases plus élevé.

Un second objectif est de rechercher une généralisation de ces hypothèses sur le cas d'un solvant organique usuel autre que chloré (ici, CS_2). Ce travail consiste donc en la comparaison systématique des valeurs $K_{AB/S'}$ calculables à partir de l'expression (1) (soit $K_{AB/S'\,calc}$) aux valeurs déterminées expérimentalement, $K_{AB/S'\,exp}$.

Le calcul (*cf.* tableaux) de $K_{AB/S'\,calc}$ a donc exigé la mesure préalable de $K_{AB/S}$ [un précédent travail [3] nous a déjà permis de déterminer les valeurs de $K_{BS'/S}$], et les diverses valeurs de $K_{AB/S'exp}$ nécessaires ont été systématiquement mesurées (*cf.* tableaux).

L'ensemble de ces déterminations expérimentales a été réalisé par spectrométrie infrarouge à l'aide de la méthode précise proposée par Pineau, Fuson et Josien [4].

Nous ne présentons dans les tableaux I et II que le résultat final des déterminations expérimentales et des calculs.

TABLEAU I

Valeurs des constantes d'équilibre (en 1.mole^{-1}) *à* (25,0 ± 0,1)°C *dans les solvants chlorés*

Solutés.......... / Solvant		Pyrrole/ di *n*-butylether	Pyrrole/ tétrahydro-pyranne	Pyrrole/ méthyl-4 pyridine	Pyrrole/ diméthyl-2.6 pyridine	Pyrrole/ triméthyl-2.4.6 pyridine
Cyclohexane.........	exp	1,65 ± 0,10	2,80 ± 0,40	8,70 ± 0,50	7,40 ± 0,70	9,50 ± 0,60
Tétrachloroéthylène...	exp	1,60 ± 0,30	2,30 ± 0,30	4,10 ± 0,30	3,65 ± 0,30	5,00 ± 0,30
	calc	1,60 ± 0,30	1,85 ± 0,50	1,90 ± 0,40	3,85 ± 0,75	5,15 ± 0,80
Trans dichloroéthylène.	exp	0,60 ± 0,15	0,60 ± 0,10	2,10 ± 0,30	1,90 ± 0,30	2,05 ± 0,20
	calc	0,63 ± 0,15	0,53 ± 0,18	0,80 ± 0,20	1,90 ± 0,50	1,70 ± 0,30

TABLEAU II

Valeurs des constantes d'équilibre (en l.mole^{-1}) *à* (25,0 ± 0,1)°C *dans le disulfure de carbone*

Solutés .... Solvant		Pyrrole/ tétrahydrofuranne	Pyrrole/ pyridine
Cyclohexanne	exp	3,05 ± 0,15 (*)	5,56 ± 0,20 (*)
Sulfure de carbonne	exp	2,00 ± 0,10 (*)	3,48 ± 0,20 (*)
	calc	1,70 ± 0,25	3,15 ± 0,40

(*) Valeurs déterminées par Lassegues et Huong (5).

On note en général, un accord assez satisfaisant entre les valeurs expérimentales et calculées de $K_{AB/S'}$ qui vient confirmer la généralité de nos hypothèses avancées jusqu'ici de façon restrictive. Les interactions spécifiques base-solvant seraient responsables de la variation notable des constantes de formation de complexes par liaison hydrogène formée en solution entre ces bases et les donneurs de proton. Cette interprétation s'avère en effet validée dans le cas d'un grand nombre de bases et pour des solvants aussi divers que sont le disulfure de carbone et les solvants chlorés.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) M. GUERIN et M. GOMEL, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 953.
(2) R. DEVALLE, C. GERON et M. GUERIN, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 576.
(3) H. HUSER, M. GUERIN et M. GOMEL, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 433.
(4) N. FUSON, P. PINEAU et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 454.
(5) J. C. LASSEGUES et P. V. HUONG, *Meth. Phys. Anal.*, I, 1969, p. 69.

Université de Poitiers,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Physicochimie des Diélectriques,
40, *avenue du Recteur Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Enthalpies de mélange de l'orthoformiate d'éthyle avec le n-heptane, du trithioorthoformiate de méthyle avec le n-heptane et avec la triéthylamine à* 298,15 K. Note (*) de MM. **Paul Bourrelly**, **Daniel Olschwang** et **Jacques Rey**, présentée par M. Paul Laffitte.

Après la détermination des enthalpies de mélange d'un orthoformiate et de son homologue soufré avec la triéthylamine, des mesures ont été effectuées à partir des mêmes composés trifonctionnels et du *n*-heptane. Les résultats, permettant une première estimation de l'enthalpie de dilution, font apparaître un comportement très spécifique du composé trisoufré en présence de l'amine tertiaire.

INTRODUCTION. — Dans une précédente Note ([1]), il a été montré que la méthode microcalorimétrique était parfaitement adaptée, de par sa sensibilité, à l'étude d'une éventuelle association entre une molécule du type $H-C(YR)_3$ et une amine, Y étant un hétéroélément négatif tel que l'oxygène, le soufre, etc.

Les premières mesures effectuées sur deux orthoesters (Y = 0) ne permettaient cependant pas de conclure — contrairement au phénomène observé pour le chloroforme par Hepler et Fenby ([2]) — à l'existence d'un complexe stable avec l'accepteur de proton.

Il convenait donc de poursuivre l'étude en essayant de déterminer, dans le phénomène global d'enthalpie de mélange, l'apport spécifique du proton porté par le carbone fonctionnel $\underline{H}C\!\!<$— par rapport à la simple enthalpie de dilution.

Afin de juger de la validité et de la précision de la méthode expérimentale utilisée, décrite ailleurs ([1]), l'enthalpie molaire de mélange du système tétrachlorure de carbone-benzène a été préalablement mesurée à 298,15 K : ce système, d'une part constitue en effet un étalon international de référence [([3]), ([4])], et d'autre part se situe dans des conditions de mélange relativement difficiles, les deux liquides présentant des masses volumiques notablement différentes.

Les valeurs mesurées sont consignées dans le tableau I, ainsi que les écarts respectifs σ avec les valeurs calculées à partir de l'équation

$$(a)\qquad \Delta H_M = x_1 x_2 \sum_{i=1}^{n-1} a_i (x_1 - x_2)^i$$

(x_1 et x_2 étant les fractions molaires des deux constituants)

TABLEAU I

Enthalpies de mélange CCl_4-C_6H_6 *à* 298,15 K *et écarts correspondants*

x_1 (CCl_4)	ΔH_M ($J.mol^{-1}$)	σ ($J.mol^{-1}$)	x_1 (CCl_4)	ΔH_M ($J.mol^{-1}$)	σ ($J.mol^{-1}$)
0,273....	95,8	+1,4	0,564	108	−5,7
0,294....	96,3	−2,1	0,593	108,1	−3
0,305....	104,6	+4,2	0,614	105,2	−3,2
0,392....	108,5	−2,8	0,655	97,6	−6,3
0,509....	114,4	−1	0,657	102,5	−1,1
0,522....	118	+2,8			

De la même façon ont été déterminées les enthalpies de mélange de plusieurs dérivés possédant un carbone trifonctionnel d'hydridation sp^3 avec le n-heptane d'une part, la triéthylamine de l'autre.

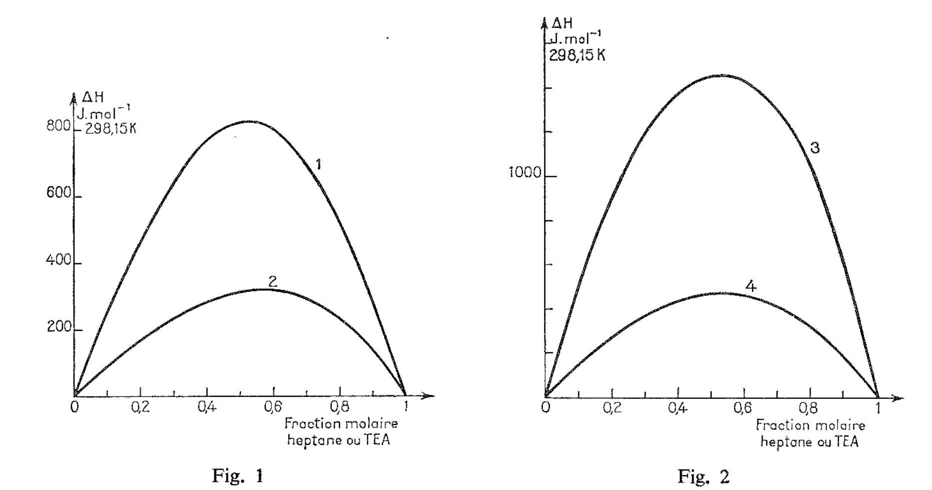


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variations des enthalpies de mélange des systèmes n-heptane-orthoformiate d'éthyle (1) et triéthylamine-orthoformiate d'éthyle (2).

Fig. 2. — Variations des enthalpies de mélange des systèmes n-heptane-trithioorthoformiate de méthyle (3) et triéthylamine-trithioorthoformiate de méthyle (4).

RÉSULTATS. — Les valeurs expérimentales directes (de 7 à 13 points pour chaque système) ainsi que les détails concernant la préparation et la purification des substances seront publiés sous forme de tables de données numériques ([5]). Les courbes correspondantes ont été lissées par la méthode des moindres carrés, et les écarts types définis par la relation

$$(b) \qquad \sigma = \left[(\Delta H_M^{exp} - \Delta H_M^{calc})^2/(N-n)\right]^{1/2}$$

Ces derniers sont reportés, avec les coefficients a_i de chaque système, dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs des coefficients a_i (a) et des écarts-types σ (b) en joules par mole à 298,15 K

Constituant 1	Constituant 2	a_1 (J.mol^{-1})	a_2 (J.mol^{-1})	a_3 (J.mol^{-1})	σ (J.mol^{-1})
Et_3N........	HC $(OEt)_3$	1251	342	-	11
n-C_7H_{16}.....	HC $(OEt)_3$	3300	330	−640	21
Et_3N........	HC $(SMe)_3$	1870	260	-	20
n-C_7H_{16}.....	HC $(SMe)_3$	5825	680	1010	32

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les courbes de variation des enthalpies de mélanges, dans un hydrocarbure linéaire et dans la triéthylamine, de l'orthoester et du dérivé trithio.

Quelques remarques peuvent être énoncées à l'examen de ces premiers résultats.

Tout d'abord, les diverses enthalpies de mélange d'un dérivé possédant un carbone trisubstitué, tant par l'oxygène que par le soufre, présentent des valeurs *toutes positives* (mélanges endothermiques). Le phénomène était prévisible en présence d'un alcane (dilution); il atteste, qu'avec une amine tertiaire, le dérivé trihalogéné qui produit une variation négative (mélange exothermique) de plusieurs milliers de joules par mole (1) constitue bien un cas particulier.

Si l'existence d'un complexe 1/1 stable orthoformiate-amine ou trithioorthoformiate-amine est donc bien exclue, le mélange des deux dérivés avec l'amine fait toujours apparaître une compensation nette du simple effet de dilution (compensation de plusieurs centaines à un millier de joules par mole), et cela, *en faveur du dérivé soufré :* gain de plus de 500 J par rapport au dérivé oxygéné dans le cas du mélange équimoléculaire.

Or, certes, le soufre est moins électronégatif que l'oxygène. Mais il est bien connu que la plus grande polarisabilité du premier rend les thiols plus acides que les alcools, et que, par ailleurs, les données cinétiques d'échange protonique établies par Oae (6) et Slaugh (7) confèrent aux orbitales *d* du soufre un rôle qui n'intervient évidemment pas dans le cas de l'oxygène.

Il convient maintenant de vérifier, par des mesures qui restent à effectuer, quel peut être d'une part l'apport spécifique, lors de mélanges du type ci-dessus, d'un atome de soufre et de son cortège électronique, celui de l'oxygène étant maintenant assez précisément déterminé (8), d'autre part de supprimer l'effet de l'hydrogène porté par le carbone trifonctionnel.

M. Marcel Gilbert a mis à notre disposition, au Centre de Recherche de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S., un programme de lissage des courbes.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) P. Bourrelly, M. Gentil, D. Olschwang et J. Rey, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 897.

(2) C. G. Hepler et D. V. Fenby, *J. Chem. Thermodynamics*, 5, 1973, p. 471.

(3) K. N. Marsh, *Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures*, série A, 1973, p. 21.

(4) M. B. Ewing, K. N. Marsh, R. H. Stokes et R. P. Tomlins, *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 1970, p. 297.

(5) D. Olschwang et J. Rey, *Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures*, série A, 1975, p. 96 à 100.

(6) S. Oae, W. Tagaki et A. Ohno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 5036.

(7) C. H. Slaugh et E. Bergman, *J. Org. Chem.*, 26, 1962, p. 3158.

(8) H. W. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian et R. Hryniewcz, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 922.

U.E.R. de Chimie,
Centre Universitaire de Saint-Jérôme,
avenue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur utiilsant la programmation de la température dans le sens direct et la programmation d'un gradient longitudinal négatif de température durant le sens inverse.* Note (*) de MM. **Pierre Le Parlouer**, **Bernard Boinon** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une nouvelle méthode de chromatographie utilisant l'inversion du sens du gaz vecteur (back-flushing) est présentée.

Durant le sens direct du gaz vecteur, la chromatographie travaille avec la programmation linéaire de la température durant le temps t_{bf}. Au temps t_{bf}, le sens du gaz vecteur est inversé, la programmation de température est arrêtée, et la programmation du gradient longitudinal négatif de température est mise en route. La vitesse d'élévation du gradient est constante et l'entrée de la colonne est à la température la plus élevée.

La théorie de la rétention est élaborée, et le temps de rétention d'un soluté peut être calculé en fonction des différents paramètres. Les résultats théoriques coïncident assez bien avec les résultats expérimentaux.

La méthode proposée permet d'utiliser les avantages de la programmation linéaire de température durant le sens direct : temps de rétention plus courts, pics plus fins, pour séparer les composés très volatils. En sens inverse, les composés les moins volatils sont élués à basse température, et la programmation du gradient longitudinal négatif de température permet à la fois d'affiner les pics et surtout de les resserrer.

A l'origine, la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur fonctionnait en régime isotherme, permettant d'éluer les composés les plus volatils du mélange dans le sens direct, les solutés les moins volatils ressortant en sens inverse presque regroupés [(1), (2)]. En couplant la programmation linéaire de température à cette méthode durant l'inversion (3), ou pendant toute l'analyse (4), de nombreux avantages ont été apportés.

L'utilisation de la programmation d'un gradient longitudinal négatif de température, en chromatographie classique, présente déjà un intérêt (5).

Le principe de notre méthode est :

Durant le sens direct du gaz vecteur et pendant le temps t_{bf}, la température de la colonne croît linéairement et les solutés les plus volatils sont élués de façon classique.

Au temps t_{bf}, on inverse le sens du gaz vecteur, et simultanément on arrête la programmation linéaire de la température, en démarrant la programmation du gradient longitudinal négatif de température.

Le gradient est tel que l'entrée de la colonne durant l'inversion est portée à la température la plus élevée (*fig.* 1).

PROPAGATION DU SOLUTÉ DURANT LE SENS DIRECT. — L'étude théorique de la propagation du soluté dans le sens direct, avec la programmation linéaire de la température a déjà été réalisée (6).

A l'aide de cette théorie, il est possible de déterminer la position des solutés non élués dans la colonne au moment t_{bf} de l'inversion du sens du gaz vecteur.

PROPAGATION DU SOLUTÉ DURANT LE SENS INVERSE. — Nous formulerons quelques hypothèses :

— la température varie le long de la colonne dans le sens inverse selon un gradient longitudinal négatif et la vitesse de croissance du gradient est constante (7);

— l'équilibre thermique est réalisé à chaque instant et à chaque endroit de la colonne;
— la vitesse linéaire du gaz vecteur est constante le long de la colonne.

L'équation représentant la vitesse de propagation du soluté à la température T, peut être mise sous la forme

$$\frac{dx}{dt} = \frac{L}{t_{r_T}}, \tag{1}$$

où t_{r_T} est le temps de rétention isotherme du soluté à la température T avec la colonne de longueur L.

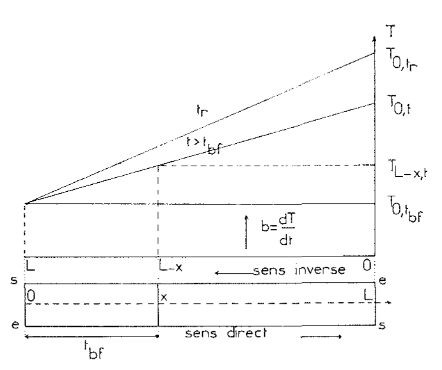


Fig. 1. — Schéma de la colonne et de la variation de la température le long de la colonne.

En appelant respectivement :

$T_{L-x,t}$ la température à l'abscisse $(L-x)$ le long de la colonne au temps t.

$T_{0,t}$ la température à l'entrée de la colonne au temps t.

T_0, t_{bf} la température de la colonne au temps t_{bf}, on trouve alors aisément la relation (*fig.* 1) :

$$T_{L-x,t} = T_{0,t_{bf}} + V\frac{L-x}{L}t, \tag{2}$$

V étant la vitesse de programmation du gradient.

La température peut s'exprimer à l'aide d'une différentielle totale avec les deux variables temps t et abscisse x :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x dt + \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) dx = V\frac{L-x}{L}dt - \frac{V_0}{L}t\,dx. \tag{3}$$

La combinaison des relations (1), (2) et (3) conduit à l'équation différentielle

$$\frac{dT}{dx} = V\frac{L-x}{L^2}t_{rT} - \frac{T_{L-x,t}-T_{0,tbf}}{L-x}. \tag{4}$$

Cette équation (4) ne peut être intégrée, mais peut être résolue numériquement en utilisant la méthode Runge-Kutta entre les bornes $L-x$ et L pour les abscisses. On obtient ainsi la valeur de la température pour chaque couple $(L-x, t)$.

Ces valeurs de la température le long de la colonne nous permettent de calculer le temps t'_r que met le soluté pour parcourir l'abscisse x en sens inverse. Il faut pour cela diviser cette distance en n secteurs. Sur chaque secteur, on aura un temps de passage t'_{r_i} du soluté. Le temps t'_r final sera égal à

$$t'_r = \sum_{i=1}^{n} t'_{r_i}. \tag{5}$$

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Chromatographe « Perkin-Elmer F 7 », muni de la programmation linéaire de température, et équipé de la vanne « backflushing ».

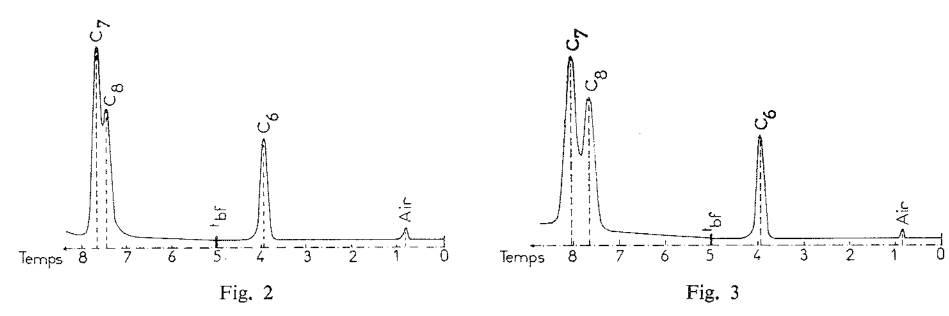


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Chromatogramme réalisé avec notre méthode $T_0 = 76°C$; $t_{bf} = 300$ s; $b = 0,17°C/s$; $V = 0,15°C/m.s$. Solutés : n-hexane (élué en sens direct), n-heptane et n-octane (en sens inverse). Temps (en minutes).

Fig. 3. — Chromatogramme réalisé avec la méthode utilisant la programmation de température durant le sens direct. $T_0 = 76°C$; $t_{bf} = 300$ s; $b = 0,17°C/s$. Solutés : n-hexane (élué en sens direct), n-heptane et n-octane (en sens inverse). Temps (en minutes).

Colonne : acier inoxydable de longueur 2 m, et de diamètre intérieur 4 mm.

Phase stationnaire : silicone « SE 30 » (20 %) sur « Gas Chrom. R » 60/80 Mesh.

Gaz vecteur : hydrogène $P_e = 1,81$ atm; $P_s = 1,38$ atm.

Température initiale de la colonne : 76°C.

Vitesse d'élévation de la température (sens direct) $b = 0,17°c/s$.

Vitesse de programmation du gradient (sens inverse) $V = 0,15°c/m.s$.

Débit du gaz vecteur = 53,5 cm^3/mn.

Le gradient longitudinal de température est réalisé avec un fil résistant de 12,5 Ω/m, enroulé autour de la colonne de façon convenable. La programmation linéaire du gradient de température est réalisée en alimentant le fil chauffant avec une tension électrique, dont la loi de croissance est déterminée expérimentalement.

Solutés injectés : n-hexane élué en sens direct, n-heptane, n-octane, n-nonane, n-décane en sens inverse.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les valeurs calculées des temps t'_r des solutés coïncident assez bien avec les valeurs expérimentales trouvées. Nous avons regroupé dans un tableau les valeurs des temps mis par les solutés pour parcourir la colonne en sens inverse (les temps marqués d'un astérisque sont ceux des solutés élués en sens direct).

TABLEAU

Valeurs des temps obtenus t'_r (s)

Alcane		C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
$A.10^3$		1,033	0,623	0,369	0,194	0,160
$\overline{\Delta H}{}_v^0$ (cal/mole)		5 914	6 803	7 692	8 678	9 259
x_{bf}		–	151	78	39	22
$t_{bf} = 300$	val. exp.	236*	158	139	135	132
	val. cal.	236*	161	147	138	133

Nous avons représenté sur la figure 2, le chromatogramme de l'élution du *n*-hexane en sens direct et du couple *n*-heptane *n*-octane en sens inverse obtenu avec notre méthode, et sur la figure 3 la même analyse réalisée avec la programmation de température en sens direct, et le régime isotherme durant le sens inverse du gaz vecteur.

Ainsi, le couplage d'un gradient longitudinal négatif de température durant l'inversion du sens du gaz vecteur permet à la fois d'affiner notablement les pics des solutés qui ont subi l'inversion et de les resserrer.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) R. VILLALOBOS, R. O. BRACE et J. JOHNS, *Int. Sym. Gas Chromatography 2nd*, juin 1959, Academic Press, New York.

(2) J.-M. VERGNAUD, E. DEGEORGES et J. NORMAND, *Bull. Soc, chim. Fr.*, 1964, p. 1904.

(3) K. ABDEDDAIM, R. GRANGER et J.-M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 89, 1974, p. 139.

(4) K. ABDEDDAIM, M. H. GUERMOUCHE et J.-M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 947.

(5) M. COUDERT et J.-M. VERGNAUD, *Chim. Anal.*, 53 (3), 1971, p. 165.

(6) K. ABDEDDAIM, R. BELABBES et J.-M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 111, 1975, p. 253.

(7) M. COUDERT, J. LARRAT et J.-M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 58, 1971, p. 159.

U.E.R. de Sciences,
Département de Chimie,
23, *rue du Docteur Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

SPECTROCHIMIE. — *Influence du champ du cristal sur les spectres de vibration : le chlorure d'uranyle anhydre et le chlorure de dihydroxodiuranyle tétrahydraté.* Note (*) de MM. **André Perrin** et **Paul Caillet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres de vibration du chlorure d'uranyle anhydre UO_2Cl_2 et du chlorure de dihydroxodiuranyle hydraté $[UO_2(OH)_2UO_2]Cl_2(H_2O)_4$ sont rapportés. Une analyse, par la méthode du groupe facteur, conduit à la première interprétation complète de leurs spectres. Ces composés constituent deux cas extrêmes de l'influence du champ du cristal : pour UO_2Cl_2, il est impossible d'expliquer les spectres sans tenir compte de l'ensemble de la maille primitive, tandis que, dans le cas du chlorure de dihydroxodiuranyle, l'effet du cristal est, au contraire, très faible.

La première étude systématique des spectres infrarouges des sels d'uranyles est due à J. Lecomte et R. Freymann ([1]). Les premiers spectres infrarouges des halogénures anhydres UO_2X_2 (X = Cl, Br) ont été publiés par J. Lucas ([2]); récemment, H. Gerding et coll. ([3]) ont donné les spectres infrarouge et Raman du chlorure UO_2Cl_2, et les ont interprétés à partir de l'interaction entre deux ions UO_2^{2+}, bien que la structure de ce composé ([4]) ne le permette pas.

En effet, le chlorure UO_2Cl_2 cristallise dans le système orthorhombique *Pnma* (D_{2h}^{16}) avec quatre motifs formulaires par maille; il comporte des chaînes

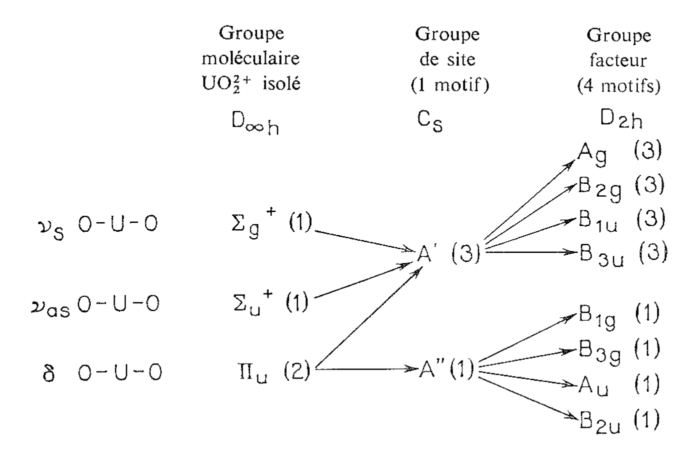
```
 Cl        Cl        Cl
/  \      /  \      /  \
    UO2       UO2
\  /      \  /      \  /
 Cl        Cl        Cl
```

dans lesquelles la distance U – U est de 4,43 Å, avec les uranyles parallèles entre eux, tandis que la distance U – U interchaînes n'est que de 4,20 Å. Les uranyles les plus proches appartenant à deux chaînes voisines sont presque perpendiculaires l'un à l'autre; l'un des deux oxygènes de chaque groupement uranyle est d'ailleurs faiblement lié à un uranium de l'autre chaîne (d_{U-O} = 2,52 Å) : les deux liaisons U – O uranyle ne sont donc pas équivalentes, bien que la différence des distances $U-O_1$ = 1,78 (2), $U-O_2$ = 1,73 (1) soit à peine significative. Dans ces conditions, l'attribution ne peut être faite qu'à partir de l'ensemble des vibrations de la maille primitive du cristal.

Le dénombrement des vibrations, par la méthode du groupe facteur, en tenant compte du fait que les atomes d'uranium et d'oxygène sont placés en position particulière 4 *c* (*m*), conduit, pour les vibrations internes des ions uranyle, à

$$\Gamma^{\text{int.}}_{UO_2^{2+}} = 3\,A_g + B_{1g} + 3\,B_{2g} + B_{3g} + A_u + 3\,B_{1u} + B_{2u} + 3\,B_{3u}.$$

La table de corrélation s'écrit pour ces ions :



Les élongations conduisent à quatre vibrations actives en infrarouge et à quatre autres vibrations actives en Raman.

La représentation des modes normaux de vibration met en évidence, pour les modes symétriques, un couplage électrostatique entre l'uranium d'un groupement uranyle et l'oxygène d'un autre groupement UO_2^{2+} qui participent à la liaison interchaînes : la vibration B_{3u} (781 cm^{-1}) est facilitée par ce couplage, tandis que B_{1u} demandant plus d'énergie se situera à une fréquence plus élevée (832 cm^{-1}); la même interaction provoque l'éclatement important (80 cm^{-1}) des vibrations ν_s O—U—O actives en Raman : A_g et B_{2g}.

L'interaction électrostatique est négligeable dans le cas des modes antisymétriques ν_{as} O—U—O : le dédoublement observé en infrarouge est très faible. On prévoit, en Raman, une intensité très faible pour la vibration ν_{as} O—U—O (B_{2g}) : elle n'est pas observée.

TABLEAU I

Spectres de vibration du chlorure d'uranyle anhydre

Infrarouge	Raman	Attributions
958 TF	–	ν_{as} (B_{1u} et B_{3u})
946 TF	–	
–	940 m	ν_{as} (A_g)
–	848 m	ν_s (B_{2g})
832 F	–	ν_s (B_{1u})
781 F	–	ν_s (B_{3u})
–	767 TF	ν_s (A_g)
–	750 tf	harmonique ou combinaison
320 tf	–	ν U ... O (?)
–	340 tf	

Infrarouge	Raman	Attributions
272 f	–	δ O—U—O (B_{1u}, B_{2u}, B_{3u})
258 m	–	
200 F	–	
–	270 f	δ O—U—O (B_{1g}, B_{2g}, B_{3g})
–	255 tf	
–	240 f	
–	197 m	δ O—U—O (A_g)
–	178 F	ν U—Cl et modes externes
–	105 F	
97 F	–	
80,5 F	–	

Le mode A_u étant inactif, les déformations δ O—U—O conduisent à trois bandes infrarouges et quatre raies Raman, que l'on observe entre 200 et 300 cm^{-1}. Le tableau I donne nos spectres et nos attributions.

TABLEAU II

Spectres de vibration du chlorure de dihydroxodiuranyle hydraté

(les fréquences infrarouges notées entre parenthèses sont celles du deutérate | $UO_2(OD)_2UO_2$ | $Cl_2(D_2O)_4$)

Infrarouge		Raman	Attributions
3 565 ep	(2 650) (2 610)	–	ν O—H (A_g)
3 435 TF	(2 530)	–	ν O—H (B_u)
3 320 tl	(2 450)	–	modes H_2O
2 900 f	(2 150)	–	
1 645 f	(1 210)	–	δ H_2O
1 610 F	(1 187)	–	
1 590 f	(1 180)	–	
951 TF	(949)	–	$\nu_{as}+$ O—U—O (A_u) et
941 TF	(937) (930)	–	$\nu_{as}-$ O—U—O (B_g)
851 m	(850)	–	ν_s- O—U—O (B_u)
–		848 TF	ν_s+ O—U—O (A_g)
882 m	(658)	–	δ^- U—O—H (B_u)
870 tf ep	(640)	870 tf	δ^+ U—O—H (A_g)
800 tf	(*)	–	rocking H_2O
770 tf	(590)	–	wagging H_2O
730 tf	(540)	–	
652 m	(487)	–	γ^+ U—O—H (A_u)
550 m (l)	(masquée)	–	γ^- U—O—H (B_g)
418 f	(400)	415 (l)	ν U—O pont (A_g)
385 m	(366)	–	ν U—O pont (B_u)
362 f	(350)	–	ν U—O pont (B_u)
–		347 m	ν U—O pont (A_g)
–		290 m	δ^+ ‖ O—U—O (A_g)
280 m	(280)	–	δ^- ‖ O—U—O (B_u)
252 m	(252)	254 m	δ^- ⊥ O—U—O (A_g)
245 m	(242)	–	δ^+ ⊥ O—U—O (B_u)
226 f		–	ν U—Cl
–		192 F	modes de réseau
147 F		–	
98 F		–	

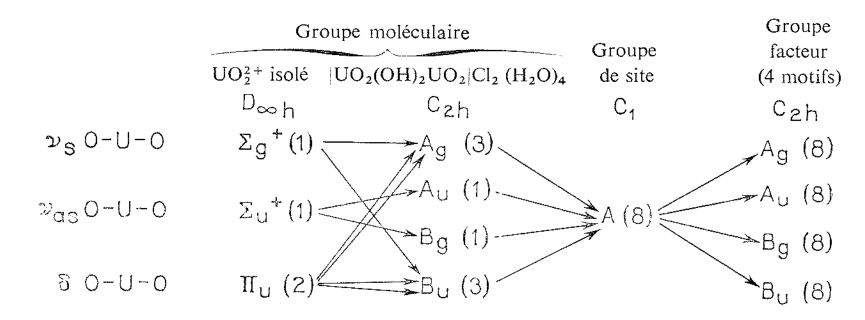
(*) H. Gerding (5) ne signale aucune bande entre 800 et 350 cm^{-1}. Le symbole (l) indique une bande large.

Le « chlorure basique d'uranyle » est en fait le chlorure de dihydroxodiuranyle tétrahydraté (5); il cristallise dans le groupe $P\,2_1/n\,(C_{2h}^5)$ avec huit uraniums par maille. La structure (6) est constituée de groupements dimères | $UO_2(OH)_2UO_2$ | $Cl_2(H_2O)_4$, dont la symétrie est très voisine de celle du groupe C_{2h} : la seule déviation provient de la différence des longueurs, non significative : $U_1-O_1 = 1{,}75\,(2)$, $U_1-O_2 = 1{,}81\,(2)$ Å, la distance U—U est de 3,94 Å dans le motif moléculaire; par contre, la plus courte distance U—U entre deux motifs est de 5,5 Å.

Tous les atomes étant en position générale 4 *e*, le dénombrement des vibrations conduit à

$$\Gamma^{\text{int.}}_{UO_2^{2+}} = 8\,A_g + 8\,A_u + 8\,B_g + 8\,B_u.$$

La table de corrélation pour les vibrations uranyles s'écrit :



L'examen des spectres montre, qu'en fait, ceux-ci s'interprètent bien en termes de couplages entre les deux vibrateurs O–U–O, vibrant en phase (notation ν^+), ou en opposition de phase (ν^-), l'un par rapport à l'autre, dans le groupement moléculaire.

L'abaissement de symétrie dû au groupe de site provoque la levée de la règle d'exclusion mutuelle de Placzek. La présence de plusieurs groupes moléculaires dans la maille primitive devrait se traduire par l'éclatement de toutes les bandes; celui-ci n'est observé, avec une valeur $\Delta\nu$ inférieure à 10 cm^{-1}, que pour les vibrations ν_{as} O–U–O. Le terme énergétique de couplage entre les quatre motifs est pratiquement nul.

Pour les autres modes, le tableau II donne les fréquences observées, en bon accord avec les résultats de H. Gerding et coll. ([3]), et précise l'essentiel de nos attributions.

(*) Séance du 12 janvier 1976.

([1]) J. Lecomte et R. Freymann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 8, 1941, p. 622.
([2]) J. Lucas, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 479.
([3]) H. Gerding, G. Prins et W. Gabes, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 303.
([4]) J. C. Taylor et P. W. Wilson, *Acta Cryst.*, *B* 29, 1973, p. 1073.
([5]) A. Perrin et J. Prigent, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 319.
([6]) M. Aberg, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 791.

Université de Rennes,
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C.N.R.S.,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude de la rétention de* N_2O *sur des sols.* Note (*) de MM. **Alain Chalamet** et **Jacques Chauchard**, présentée par M. Georges Champetier.

La technique de la chromatographie en phase gazeuse a été utilisée pour tracer les isothermes de sorption de l'hémioxyde d'azote N_2O sur quelques sols. Les chaleurs isostériques de sorption ont été calculées pour de faibles taux de recouvrement tant à partir des données chromatographiques que par l'application de l'équation de Clapeyron aux isothermes. Les influences de la granulométrie ainsi que du type de sol sur les phénomènes de sorption ont pu être également précisées.

INTRODUCTION. — La libération d'azote N_2 et d'hémioxyde d'azote N_2O a été mise en évidence au cours de la dénitrification biologique ou chimique dans les sols [1]. Dans un précédent travail [2], nous avons effectivement constaté de tels dégagements gazeux dans le cas de la réduction des nitrites dans des sols hydromorphes.

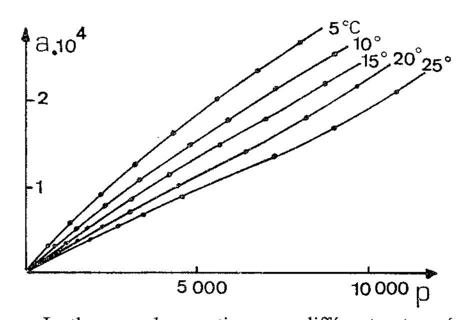


Fig. 1. — Isothermes de sorption aux différentes températures.

Toutefois, à notre connaissance, aucune étude n'a été entreprise sur l'interaction entre les sols et les divers gaz formés.

Nous avons pensé que la rétention de certains gaz par les sols pourrait expliquer des déficits observés dans les bilans d'azote.

De plus, Garcia [3] propose l'hémioxyde d'azote comme témoin de dénitrification biologique en regrettant toutefois l'absence de renseignements sur les interactions entre ce gaz et les sols.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de la sorption par des sols des différents gaz (N_2, N_2O, NO, NO_2) qui interviennent au cours de la dénitrification.

MODE OPÉRATOIRE. — L'étude de la rétention des composés azotés gazeux sur les sols ne présentant un intérêt pratique qu'aux températures où la dénitrification peut avoir lieu naturellement, nous avons effectué nos mesures aux températures ordinaires (5, 10, 15, 20 et 25°C).

Pour cela, on a utilisé un chromatographe en phase gazeuse construit au laboratoire [4]. Cet appareil est entièrement immergé dans un bain thermorégularisé. Le gaz vecteur est de l'hélium U, son débit a été fixé à 10 cm^3/mn grâce à des régulateurs de débit. La détection est assurée par un catharomètre également immergé dans le bain thermorégularisé. Les

colonnes de 24 cm de longueur et de 0,5 cm de diamètre intérieur, contenaient des échantillons de sol dont la masse variait de 5 à 6 g. Précisons que nous avons opéré sur la fraction de sol de granulométrie inférieure à 2 mm, obtenue par tamisage.

Les sols constituant ainsi les phases solides fixes du système chromatographique gaz-solide ont été séchés soit directement dans le chromatographe par passage d'hélium pur durant 12 h, soit à l'étuve 4 h à 110°C.

Tracé des isothermes de sorption. — Les équations, reliant la répartition d'une vapeur entre une phase fixe et une phase mobile et les données fournies par l'analyse chromatographique, ont fait l'objet de nombreux travaux [(5), (6)]. Ces équations supposent

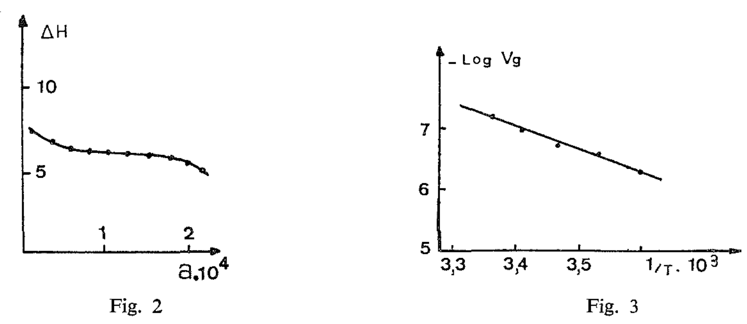


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variation de la chaleur de sorption en fonction de N_2O fixé (Δ H en kcal/mole, a en kg/kg).

Fig. 3. — Courbe Log $V_g = f(1/T)$ (V_g en m^3).

toutes que l'équilibre est pratiquement instantané et que la diffusion et la résistance aux transferts de masse entre la phase fixe et la phase mobile sont négligeables.

Dans notre cas, nous avons pu vérifier que la rétention par le sol de N_2, NO et NO_2 est pratiquement nulle aux températures étudiées et que seul l'hémioxyde d'azote N_2O semble bien retenu. Les conditions d'application des équations chromatographiques étant de plus particulièrement bien réalisées (chromatogrammes symétriques), nous avons pu tracer (*fig.* 1) les isothermes représentant $a = f(p)$, a étant la quantité de N_2O fixé par le sol (en kilogrammes par kilogramme), P étant la pression partielle de N_2O (en pascals).

Notons qu'il est difficile de préciser le type de l'isotherme (qui semble cependant être du type II dans la classification BET) car les pressions saturantes de N_2O aux températures utilisées étant très importantes (7), notre tracé ne concerne que le début des isothermes.

Calcul des chaleurs d'interaction entre N_2O et le sol. — En supposant à peu près constante cette chaleur d'interaction entre 5 et 25°C, nous avons appliqué l'équation de Clapeyron aux isothermes de sorption. L'évolution de cette chaleur de sorption en fonction du taux de N_2O fixé est représentée par la figure 2. Il peut être ainsi constaté, sauf pour les premières molécules de N_2O sorbées, une chaleur de sorption à peu près constante et de l'ordre de $-5{,}95$ kcal/mole.

Afin de calculer la chaleur d'interaction entre les premières molécules de N_2O et le sol, nous avons préféré appliquer les lois de la chromatographie en déterminant les volumes de rétention spécifiques $V g_0$ extrapolés à quantité injectée nulle.

La relation

$$\frac{d \operatorname{Log} V g_0}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

nous conduit à admettre une chaleur de sorption de −6,50 kcal/mole pour les premières molécules sorbées sur le sol.

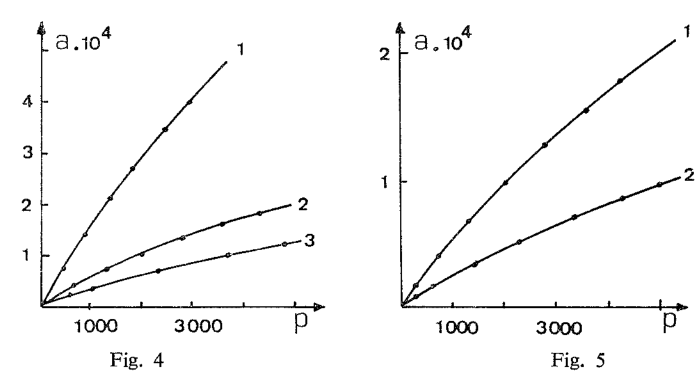


Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Influence de la granulométrie :
(1) phase argileuse (<2 μ);
(2) fraction totale (<2 mm);
(3) fraction grossière (entre 1 et 2 mm).

Fig. 5. — Influence de la nature du sol :
(1) sol d'étang;
(2) sol de prairie.

Notons également (*fig.* 3) que le fait que Log V *g* varie linéairement avec 1/T est une vérification :

– que l'équilibre chromatographique est atteint;
– que le sol ne subit aucune modification dans le domaine de température étudié;
– que le mécanisme de sorption de N_2O sur le sol reste le même dans ce domaine de température.

On a peu d'indication sur les chaleurs de sorption de N_2O sur des solides, toutefois une valeur de −3,7 kcal/mole est donnée pour l'adsorption sur du graphite (7). Quant aux sols, la littérature ne fait mention que de chaleur de mouillage.

INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE ET DE LA NATURE DU SOL. — Le phénomène de sorption s'effectuant probablement en surface du solide (adsorption), il nous a semblé intéressant de faire varier la surface spécifique du sol en faisant varier sa granulométrie.

Par différents tamisages d'une part et par sédimentation d'autre part, nous avons séparé deux fractions du même sol :

– la fraction argileuse de granulométrie inférieure à 2 μ, dont la composition minéralogique a été déterminée par ailleurs (8);
– une fraction grossière de granulométrie comprise entre 1 et 2 mm.

Les isothermes (à 15°C) ont été tracées sur ces deux fractions préalablement séchées 4 h à l'étuve à 110°C. Nous avons porté sur le même graphe (*fig.* 4), l'isotherme obtenue sur la fraction inférieure à 2 mm. Il semble que la granulométrie joue un faible rôle car les différences sont peu importantes entre la fraction grossière et la fraction totale inférieure à 2 mm. Par contre, les valeurs très différentes obtenues avec la phase argileuse peuvent être plus attribuées à la composition même de cette fraction (silicates en très grande partie) qu'à la différence de granulométrie. Soulignons qu'avec un sable pur (sable de Fontainebleau), aucune rétention notable n'a été observée.

A partir de ces conclusions, nous avons comparé deux types de sols : un sol d'étang contenant environ 15 % d'argile ([8]) et un sol de prairie dont la phase argileuse n'est plus que de 7 % ([9]).

Les isothermes obtenues (*fig.* 5) montrent nettement que la reprise en N_2O est plus faible pour le sol de prairie ce qui confirme bien que les silicates argileux doivent être responsables en très grande partie de la rétention de l'hémioxyde d'azote.

(*) Séance du 8 mars 1976.
([1]) F. B. Cady et W. V. Bartholomew, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 54, 1960, p. 477.
([2]) A. Chalamet, *Thèse* Lyon 1974.
([3]) J. L. Garcia, *Soil Biol. Biochem.*, 6, 1974, p. 79.
([4]) G. Edel, B. Chabert et J. Chauchard, *Bull. I.T.F.*, 146, 1970, p. 13.
([5]) A. Saint-Yrieix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3407.
([6]) A. V. Kiselev et Ya. I. Yashin, *La Chromatographie gaz-solide*, Masson, Paris, 1969.
([7]) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, X, Masson, Paris, 1956.
([8]) A. Chalamet, *Comptes rendus*, 270, série D, 1970, p. 2745.
([9]) G. Faurie, *Rev. Ec. Biol. Sol*, IX, 1972, p. 439.

Laboratoire de Chimie, Premier Cycle,
Université Lyon I,
69621 *Villeurbanne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Considérations énergétiques permettant de calculer les éléments de la déformation plastique homogène d'un cristal de structure cubique à faces centrées ou cubique centrée.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a montré antérieurement qu'en exprimant la symétrie du tenseur des contraintes on obtient trois relations qui permettent de déterminer les éléments de la déformation plastique homogène d'un cristal métallique c. f. c ou c. c. On obtient également ces relations en annulant les dérivées du travail virtuel de déformation qui doit être calculé, en général, pour des glissements virtuels et pour des cisions constantes. Dans certains cas particuliers le travail de déformation peut être calculé pour les cisions virtuelles correspondant aux glissements virtuels.

La méthode que nous avons proposée précédemment pour analyser la déformation plastique homogène d'un cristal métallique c. f. c. ou c. c. a été basée essentiellement sur la considération du tenseur des contraintes [(1) à (5)]. En particulier, des hypothèses très générales sur les lois physiques du glissement dans les cristaux conduisent à trois relations de forme simple qui peuvent être utilisées pour déterminer les éléments de la déformation plastique homogène d'un cristal, c'est-à-dire les glissements élémentaires, la rotation du réseau cristallin et le tenseur des contraintes (5). Nous nous proposons de montrer comment des considérations énergétiques conduisent aisément à ces mêmes trois relations.

Conformément à nos notations antérieures nous désignons par : $\overline{\overline{\mathrm{D}}}$: la matrice de la transformation homogène du cristal (qui est supposée linéaire et infinitésimale), $\overline{\overline{\mathrm{G}}}_i$ pour $i = 1$ à 4 : chacune des matrices des quatre glissements élémentaires, $\overline{\overline{\mathrm{R}}}$: la matrice de la rotation du réseau cristallin.

On a, d'une manière générale [(3), (4)] :

$$\overline{\overline{\mathrm{D}}} = \sum_i \overline{\overline{\mathrm{G}}}_i + \overline{\overline{\mathrm{R}}}. \tag{1}$$

Considérons maintenant un cristal du système c. f. c. Chacune des matrices $\overline{\overline{\mathrm{G}}}_i$ représente un cisaillement suivant un plan P_i de type $\{111\}$, les indices $i = 1, 2, 3, 4$ correspondant respectivement aux plans (111), $(1\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$. Nous désignerons par :

– δ_{ij} le terme général de la matrice $\overline{\overline{\mathrm{D}}}$;

– d_{ix}, d_{iy}, d_{iz} des fonctions linéaires des δ_{ij} que nous préciserons dans la suite et qui représentent les coordonnées d'un vecteur parallèle au plan P_i;

– g_{ix}, g_{iy}, g_{iz} les coordonnées du vecteur représentant le cisaillement suivant P_i;

– p, q, r les coordonnées du vecteur rotation ω **R** correspondant à la matrice $\overline{\overline{\mathrm{R}}}$.

Dans ces conditions, utilisant une méthode indiquée précédemment (4), la relation (1) permet de mettre les coordonnées d_{ix}, d_{iy}, d_{iz} et g_{ix} g_{iy}, g_{iz} sous la forme suivante :

$i = 1$: plan (111) :

$$d_{1x} = \delta_{11}+\delta_{12}+\delta_{13}-\delta_{23}-\delta_{32}, \qquad g_{1x} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{1x}-q+r),$$

$$d_{1y} = -\delta_{13}+\delta_{21}+\delta_{22}+\delta_{23}-\delta_{31}, \qquad g_{1y} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{1y}+p-r),$$

$$d_{1z} = -\delta_{12}-\delta_{21}+\delta_{31}+\delta_{32}+\delta_{33}, \qquad g_{1z} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{1z}-p+q).$$

$i = 2$: plan $(1\bar{1}1)$:

$$d_{2x} = \delta_{11}-\delta_{12}+\delta_{13}+\delta_{23}+\delta_{32}, \qquad g_{2x} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{2x}-q-r),$$

$$d_{2y} = \delta_{13}+\delta_{21}-\delta_{22}+\delta_{23}+\delta_{31}, \qquad g_{2y} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{2y}+p-r),$$

$$d_{2z} = \delta_{12}+\delta_{21}+\delta_{31}-\delta_{32}+\delta_{33}, \qquad g_{2z} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{2z}+p+q).$$

$i = 3$: plan $(1\bar{1}\bar{1})$:

$$d_{3x} = \delta_{11}-\delta_{12}-\delta_{13}-\delta_{23}-\delta_{32}, \qquad g_{3x} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{3x}+q-r),$$

$$d_{3y} = -\delta_{13}+\delta_{21}-\delta_{22}-\delta_{23}-\delta_{31}, \qquad g_{3y} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{3y}-p-r),$$

$$d_{3z} = -\delta_{12}-\delta_{21}+\delta_{31}-\delta_{32}-\delta_{33}, \qquad g_{3z} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{3z}+p+q).$$

$i = 4$: plan $(11\bar{1})$:

$$d_{4x} = \delta_{11}+\delta_{12}-\delta_{13}+\delta_{23}+\delta_{32}, \qquad g_{4x} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{4x}+q+r),$$

$$d_{4y} = \delta_{13}+\delta_{21}+\delta_{22}-\delta_{23}+\delta_{31}, \qquad g_{4y} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{4y}-p-r),$$

$$d_{4z} = \delta_{12}+\delta_{21}+\delta_{31}+\delta_{32}-\delta_{33}, \qquad g_{4z} = \frac{\sqrt{3}}{4}(d_{4z}-p+q).$$

Conformément à l'hypothèse générale faite précédemment [5], supposons maintenant que le glissement de vecteur $\mathbf{G}_i$ suivant le plan P_i se produise si la cision sur ce plan correspond au vecteur $\boldsymbol{\tau}_i$, qui n'est pas forcément parallèle à $\mathbf{G}_i$, et dont les coordonnées sont

$$\alpha_i \tau_i, \quad \beta_i \tau_i, \quad \gamma_i \tau_i;$$

– α_i, β_i, γ_i désignant les cosinus directeurs du vecteur unitaire parallèle à $\boldsymbol{\tau}_i$ et de même sens que lui;

– τ_i désignant la valeur absolue de $\boldsymbol{\tau}_i$.

Dans ces conditions, le travail virtuel W correspondant à des glissements de vecteurs $\mathbf{G}_i$ et à des cisions $\boldsymbol{\tau}_i$ quelconques s'écrit, pour un volume unité de cristal

$$(2)\quad \begin{cases} W = \sum_i (\alpha_i \tau_i g_{ix} + \beta_i \tau_i g_{iy} + \gamma_i \tau_i g_{iz}), \\ W = \sum_i (\alpha_i \tau_i d_{ix} + \beta_i \tau_i d_{iy} + \gamma_i \tau_i d_{iz}) \\ \quad + p(\beta_1 \tau_1 - \gamma_1 \tau_1 + \beta_2 \tau_2 + \gamma_2 \tau_2 - \beta_3 \tau_3 + \gamma_3 \tau_3 - \beta_4 \tau_4 - \gamma_4 \tau_4) \\ \quad + q(-\alpha_1 \tau_1 + \gamma_1 \tau_1 - \alpha_2 \tau_2 + \gamma_2 \tau_2 + \alpha_3 \tau_3 + \gamma_3 \tau_3 + \alpha_4 \tau_4 + \gamma_4 \tau_4) \\ \quad + r(\alpha_1 \tau_1 - \beta_1 \tau_1 - \alpha_2 \tau_2 - \beta_2 \tau_2 - \alpha_3 \tau_3 - \beta_3 \tau_3 + \alpha_4 \tau_4 - \beta_4 \tau_4). \end{cases}$$

On voit immédiatement que les relations

$$(3)\quad \begin{cases} \alpha_1 \tau_1 - \alpha_2 \tau_2 - \alpha_3 \tau_3 + \alpha_4 \tau_4 = \beta_1 \tau_1 + \beta_2 \tau_2 + \beta_3 \tau_3 + \beta_4 \tau_4, \\ \beta_1 \tau_1 + \beta_2 \tau_2 - \beta_3 \tau_3 - \beta_4 \tau_4 = \gamma_1 \tau_1 - \gamma_2 \tau_2 - \gamma_3 \tau_3 + \gamma_4 \tau_4, \\ \gamma_1 \tau_1 + \gamma_2 \tau_2 + \gamma_3 \tau_3 + \gamma_4 \tau_4 = \alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2 - \alpha_3 \tau_3 - \alpha_4 \tau_4, \end{cases}$$

qui avaient été déduites précédemment de la symétrie du tenseur des contraintes ([5]) correspondent à

$$(4)\quad \frac{\delta W}{\delta p} = \frac{\delta W}{\delta q} = \frac{\delta W}{\delta r} = 0.$$

Nous constatons ainsi que les relations (3) équivalent à un extremum du travail virtuel W mais trois remarques s'imposent.

La première c'est que les relations (4) ne donnent en général les relations correctes (3) que si le travail virtuel W a été convenablement défini. En effet, W doit être calculé pour des valeurs *virtuelles*, variables, de p, q, r définissant la rotation $\overline{\overline{R}}$, mais pour des valeurs *constantes* des cisions. Sauf cas particulier, on n'obtient pas les relations (3) si l'on calcule W en associant aux vecteurs virtuels $\mathbf{G}_i$ les cisions virtuelles qui leur correspondent (en mécanique rationnelle et dans la théorie de l'élasticité, l'application du théorème des travaux virtuels est soumise à la même règle).

Nous remarquons en second lieu que si les relations (4) traduisent, en général, l'existence d'un extremum de la fonction W, il s'agit dans le problème en cause, d'un cas très particulier. En effet, l'expression (2) de W montre que si les relations (3) sont satisfaites, W est indépendant de p, q et r. Ce résultat peut être interprété de diverses manières : nous n'insisterons pas sur ce point.

Enfin, dans le cas particulier où les cisions $\boldsymbol{\tau}_i$ ont une amplitude constante τ et sont parallèles aux vecteurs $\mathbf{G}_i$, on peut associer aux glissements virtuels les cisions virtuelles qui leur correspondent. En effet, W s'écrit alors :

$$(5)\quad W = \tau \sum_i \sqrt{(g_{ix})^2 + (g_{iy})^2 + (g_{iz})^2}.$$

On constate aisément qu'en annulant les dérivées de W par rapport à p, q et r on retrouve les relations (3).

En suivant une méthode de calcul tout à fait analogue à la précédente, on démontre sans difficulté que les relations (4) s'appliquent également au système c. c. Pour calculer

le travail virtuel, W doit être défini avec les mêmes précautions que dans le cas du système c. f. c. On trouve un cas particulier similaire et on peut définir W par la relation (5) lorsque chaque glissement élémentaire défini par un plan P_i et en vecteur $\mathbf{G}_i$ parallèle à un axe de type ⟨ 111 ⟩ se produit :

– lorsque P_i est, parmi les plans passant par $\mathbf{G}_i$, celui dans lequel la cision parallèle à $\mathbf{G}_i$ est maximale;

– si la valeur absolue de τ_i est égale à une quantité τ unique et bien déterminée.

Cette dernière méthode a d'ailleurs été employée dans une étude sur la déformation plastique du fer (6) : cependant, contrairement à ce que semblent admettre les auteurs de cette étude, les glissements suivant des plans variables autour des quatre axes de type ⟨ 111 ⟩ font intervenir huit systèmes de glissement linéairement indépendants.

(*) Séance du 2 février 1976.

(1) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1327.
(2) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1445.
(3) C. Goux, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 255.
(4) C. Goux, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 72, 1975, p. 693.
(5) C. Goux, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 527.
(6) P. Parniere et L. Roesch, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 72, 1975, p. 221.

Département de Métallurgie,
École nationale supérieure
des Mines de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des propriétés viscoélastiques de quelques mélanges de polyoléfines. Mélanges polybutène-1-polyisobutène.* Note (*)

de MM. **Alain Piloz**, **Jean-Yves Decroix**, **Jean-Francois May** et **Georges Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés mécaniques dynamiques de mélanges polybutène-1-polyisobutène ont été étudiées au niveau de la relaxation β. Ces mélanges sont considérés comme compatibles en phase amorphe ce qui corrobore les hypothèses émises précédemment concernant l'influence de la longueur relative des groupements latéraux sur la compatibilité des mélanges de polyoléfines.

INTRODUCTION. — Les résultats obtenus sur les couples polyhexène-1-polybutène-1 [1] polyhexène-1-polypropène [2] polybutène-1-polypropène [3] nous ont conduits à suggérer que la longueur relative des groupements alcoyle latéraux des deux constituants était un facteur important susceptible d'influer fortement sur la compatibilité. En effet, si les chaînes

TABLEAU I

Température de transition vitreuse et degré de cristallinité des mélanges polybutène-1-polyisobutène

Polybutène-1	100	80	50	0
Polyisobutène	0	20	50	100
T_v (K)	245	241	241	198
Degré de cristallinité (%)	66	45	31	0

latérales sont de longueurs très différentes, il y a incompatibilité en phase amorphe (mélanges polyhexène-1-polybutène-1 et polyhexène-1-polypropène); si elles sont de longueurs voisines il y a compatibilité (mélanges polybutène-1-polypropène). Afin de confirmer et d'éventuellement généraliser cette hypothèse, nous avons réalisé des mélanges à base de polyisobutène qui présente une longueur de chaîne latérale voisine de celle de polybutène-1.

I. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION. — I.1. *Préparation.* — Les mélanges ont été préparés par solubilisation dans le toluène à reflux puis coprécipitation sous agitation mécanique dans le méthanol en excès. Le polymère est filtré divisé et traité 48 h dans le méthanol à 40°C. Le produit récupéré est alors broyé dans la carboglace puis séché jusqu'à poids constant. Les films sont préparés par fusion sous vide à 170°C et compression à 100 kg/cm^2.

I.2. *Caractérisation.* — Les masses moléculaires moyennes en nombre ont été déterminées a l'aide d'un osmomètre « Mechrolab », en solution dans l'orthodichlorobenzène à 65°C. Elles sont respectivement de 540 000 pour le polyisobutène et de 100 000 pour le polybutène-1.

Les températures de transition vitreuse T_v ont été mesurées par dilatométrie linéaire et le degré de cristallinité a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion rapportée à l'enthalpie de fusion du monocristal en prenant pour cette dernière la valeur 27 cal/g [[4], [5]]. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau I.

II. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DYNAMIQUES. — II.1. *Appareillage et résultats expérimentaux.* — Les propriétés mécaniques dynamiques ont été déterminées à l'aide d'un viscoélasticimètre « Rhéovibron » DDV II à quatre fréquences fixes (3,5, 11, 35 et 110 Hz) dans le domaine 170-300 K. Les courbes des variations de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température sont reportées sur la figure 1.

On remarquera que le polyisobutène présente un maximum d'absorption situé à 240 K à la fréquence de 3,5 Hz, ainsi qu'un épaulement situé vers les basses températures;

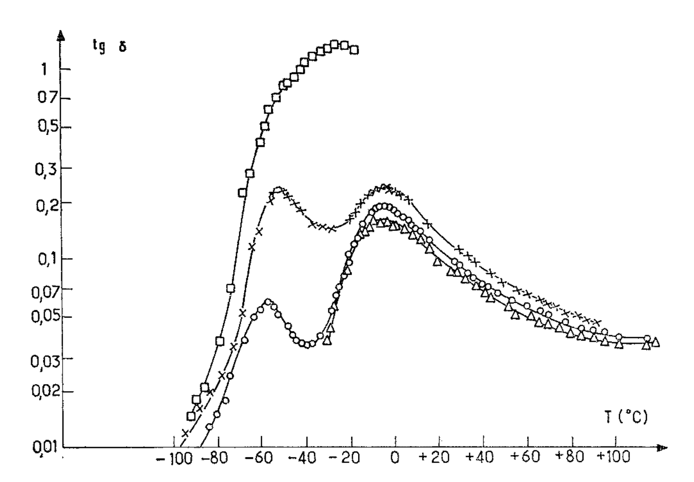


Fig. 1. — Évolution de tg (à 3,5 Hz) en fonction de la composition en poids des mélanges polybutène-polyisobutène. △, polybutène; ○, 80 % polybutène-1; ×, 50 % polybutène-1; □, polyisobutène.

phénomène déjà noté par d'autres auteurs [(6), (7)]. Les mélanges polybutène-1-polyisobutène présentent par contre deux pics bien résolus :

— le pic haute température a une position et une énergie d'activation calculée à partir de la relation d'Arrhénius voisine de celle du polybutène-1. Il n'évolue pratiquement pas quand la composition du mélange varie (tableau II);

— le pic basse température a une énergie d'activation (environ 20 kcal par élément cinétique) indépendante de la composition du mélange. Il se déplace vers les basses températures quand la concentration en polybutène-1 croît.

II.2. *Interprétation et discussion des résultats.* — II.2.1. *Cas du polyisobutène.* — Le pic de relaxation observé dans le cas du polyisobutène peut être considéré comme étant du à deux mécanismes dont la décomposition a été réalisée par Janson (8) :

— le mécanisme β (basses températures) peut être relié à des mouvements très limités des groupements méthyle latéraux. Ces mouvements nécessitent une énergie élevée (21 kcal) la gène stérique étant importante;

— le mécanisme α (situé à hautes températures) est associée à des mouvements de segments importants de la chaîne principale dus à la mise en vibration des groupements latéraux. Il se superpose donc au processus β.

II.2.2. *Cas des mélanges.* — II.2.2.1. *Pic haute température.* — Le polyisobutène présente des effets intramoléculaires très importants et à cause de sa grande compacité, des effets intermoléculaires minimes (7). Donc, lorsque l'on rajoute du polybutène-1 au polyisobutène, il y a une probabilité plus grande d'enchevêtrement intermoléculaire d'où

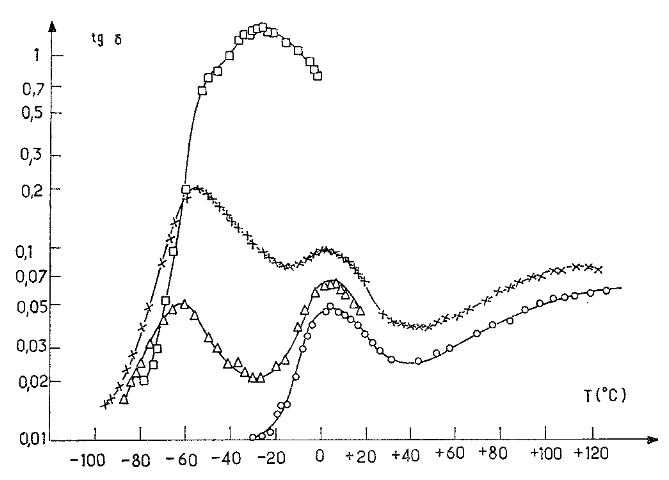


Fig. 2. — Évolution de tg (à 3,5 Hz)
en fonction de la composition en poids des mélanges polypropylène-polyisobutène.
○, polypropylène; △, 80 % polypropène;
×, 50 % polypropène; □, polyisobutène.

l'existence de points à viscosité élevée ce qui réduit les possibilités de mouvements dans les chaînes principales amorphes : à une fréquence donnée la relaxation aura lieu à une température plus élevée que dans le cas de l'homopolymère polyisobutène.

D'autre part, comme nous n'observons qu'un pic au niveau du mécanisme du pic β du polybutène-1 mais d'amplitude et d'énergie d'activation supérieures, il semblerait qu'il y ait compatibilité en phase amorphe entre le polyisobutène et le polybutène, le pic α

TABLEAU II

Position des maximums de tg δ *en fonction de la température à* 3,5 Hz
et énergies d'activation des mélanges polybutène-Polyisobutène à différentes compositions

	Polybutène							
	100		80		50		0	
	Polyisobutène							
	0		20		50		100	
	H.T. [a]	B.T. [b]	H.T. [a]	B.T. [b]	H.T. [a]	B.T. [b]	H.T. [a]	B.T. [b]
Position du maximum à 3,5 Hz	264	–	264	211	262	216	–	240
Énergie d'activation (kcal/élément cinétique)	34	–	38	19	38	20	–	23

[a] H.T., pic haute température.
[b] B.T., pic basse température.

du polyisobutène étant alors masqué par le mécanisme β du polybutène-1 ce qui est confirmé par l'existence d'une seule transition vitreuse. Ceci est en accord avec les hypothèses précédemment émises sur l'influence de la longueur relative des chaînes latérales sur la compatibilité : le polyisobutène ayant une longueur de chaîne latérale voisine du polybutène-1 est donc compatible avec lui. Dans ce cas, il doit aussi être compatible avec le polypropylène : c'est ce qui a été vérifié expérimentalement : les mélanges polybutène-1-polyisobutène et polypropène-polyisobutène présentant un même type de comportement (*fig.* 2). Dans les deux cas, le pic α du polyisobutène disparaît et est masqué par le pic β de l'autre polyoléfine, le pic β du polyisobutène se déplaçant vers les basses températures quand la concentration en l'autre constituant du mélange augmente.

II.2.2.2. *Pic basse température.* — Il se déplace vers les basses températures quand la concentration en polybutène-1 augmente et son énergie d'activation est pratiquement égale à celle du mécanisme β indiquée par Jansson (8). Il y a donc identité entre les deux processus. Dans cette zone de température (210 à 230 K), les chaînes polyisobutène sont dispersées entre elles, elles se meuvent plus facilement, les effets intermoléculaires locaux étant plus faibles : le pic se déplace donc vers les basses températures.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) J.-Y. Decroix, A. Piloz, J.-F. May et G. Vallet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 97.
(2) A. Piloz, J.-Y. Decroix et J.-F. May, *Die Angew. Makrom. Chem.*, 44, 1975, p. 77.
(3) A. Piloz, J.-Y. Decroix et J.-F. May, *Die Angew. Makrom. Chem.* (à paraître).
(4) F. Danusso et G. Giannotti, *Die Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 139.
(5) C. D. Armeniades et E. Baer, *J. Macromol. Sc.*, Pt B 1, 2, 1967, p. 309.
(6) E. R. Fitzgerald, L. D. Grandine et J. D. Ferry, *J. Appl. Phys.*, 24, 1955, p. 650.
(7) J. R. Martin et J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sc.*, 16, 1972, p. 2091.
(8) J. F. Jansson, *Acta Polytechn. Scand.*, 115, 1974.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Université Claude-Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE DE COORDINATION. – *Un complexe dinucléaire iridium-pyrazine.*

Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de $pyr(IrCl_5)_2^{4-}$ à partir de $IrCl_5pyr^{2-}$ et de $IrCl_6^{3-}$; oxydation en $pyr(IrCl_5)_2^{2-}$. Tentatives infructueuses à partir de $IrCl_5pyd^{2-}$, $IrCl_5pym^{2-}$, *trans*-$IrCl_4pyr_2^-$; formation de mélanges de complexes polynucléaires à partir de *cis*-$IrCl_4pyr_2^-$, *mer*-$IrCl_3pyr_3$ et *trans*-$IrCl_2pyr_4^+$.

On connaît un certain nombre de complexes di- et polynucléaires du ruthénium possédant un coordinat pont, notamment la pyrazine (pyr) [(1), (2)]. Leurs propriétés rédox ont été étudiées et des complexes à valences mixtes ont été préparés.

L'étude des complexes des diazines monocycliques [pyridazine (pyd), pyrimidine (pym), pyr] avec le rhodium (III) et surtout l'iridium (III) (3a) a conduit fortuitement à un composé supposé contenir l'enchaînement Ir-pyr-Ag (peut-être polymère) (3b). Des essais à partir de quelques-uns de ces complexes, il résulte jusqu'à présent un seul complexe dinucléaire bien défini, du type Ir-pyr-Ir.

1. Les réactions à température ambiante entre des équivalents de $[Rh(NH_3)_5pyr]Cl_3$ et $Na_3[RhCl_6]$ et de [*trans*-$IrCl_2pyr_4$]Cl et K[*cis*- et *trans*-$IrCl_4pyr_2$], donnent simplement des sels peu solubles comportant les deux ions complexes mononucléaires correspondants : $[Rh(NH_3)_5pyr][RhCl_6]$, rose (impur d'après l'analyse), [*trans*-$IrCl_2pyr_4$] [*cis* et *trans*-$IrCl_4pyr_2$], respectivement jaune orangé et orangé, transformés par HCl en acides $[IrCl_4pyr(pyrH)]$ (3a).

2. Les complexes $IrCl_5L^{2-}$ (L = pyd, pym) ne semblent pas réagir avec $IrCl_6^{3-}$ (1 : 1) par ébullition (4 h) en solutions aqueuses, car il n'y a pas d'approfondissement de la couleur (*voir* ci-dessous), ni modification de la forme cristalline. Cette faible réactivité est peut-être en relation avec des observations concernant la basicité de complexes $Ru(NH_3)_5L^{2+}$, qui est plus faible pour L = pyd (par suite d'effets stériques) et L = pym que pour L = pyr (4). Il en est de même pour *trans*-$IrCl_4pyr_2^-$ et $IrCl_6^{3-}$ (1 : 2).

Par contre, il se forme des complexes polynucléaires impurs par réaction de $IrCl_6^{3-}$ avec *cis*-$IrCl_4pyr_2^-$, *mer*-$IrCl_3pyr_3$ et *trans*-$IrCl_2pyr_4^+$.

La réaction entre Na[*cis*-$IrCl_4pyr_2$].H_2O (orangé) et $Na_3[IrCl_6)]$.2 H_2O (1 : 1 ou 1 : 2 est rapide (quelques minutes à l'ébullition) avec apparition d'une coloration rouge intense. Les complexes di- ou trinucléaires résultant sont très solubles à l'état de sels de sodium ou même de césium, beaucoup moins sous forme de sels de *trans*-$IrCl_2py_4^+$ (5). Toutefois, les couleurs et les formes cristallines ne sont pas reproductibles, ce qui semble indiquer la présence de $[IrCl_2py_4]_3[IrCl_6]$ et $[IrCl_2py_4][IrCl_4pyr_2]$ peu solubles. De plus, HCl 12 M transforme ces complexe polynucléaires en $[IrCl_2py_4]$Cl.5 H_2O peu soluble et en substances acides très solubles dans l'eau, et dont la solubilité incomplète dans l'éthanol montre l'hétérogénéité.

La réaction entre *mer*-$IrCl_3pyr_3$ et $Na_3[IrCl_6]$.2 H_2O (1 : 3) a lieu à 180° en tube scellé (4 h). Des essais de purification du produit brut, soluble dans l'éthanol, ont donné un sel de césium rouge bordeaux amorphe dont les analyses ne correspondent pas à un composé défini.

La réaction entre [*trans*-$IrCl_2pyr_4$] Cl.2 H_2O et $Na_3[IrCl_6]$.2 H_2O (de 1 : 1 à 1 : 6), avec coloration rouge foncé, est assez rapide (1 h à 100°); elle donne un produit soluble transformé en sel de césium moins soluble, en microcristaux rouge grenat, dont les analyses montrent qu'il s'agit de mélanges.

Les spectres électroniques des complexes impurs ci-dessus comportent, comme le suivant, plusieurs bandes de $\bar{\nu} < 28$ kcm^{-1}, caractéristiques d'enchaînements Ir-pyr-Ir.

3. DÉCACHLORO-(μ-PYRAZINE)-DIIRIDATE (4-) DE CÉSIUM. — Ce complexe est préparé par réaction de $IrCl_5pyr^-$ et $IrCl_6^{3-}$ (1 : 1). Le sel $Na_2[IrCl_5pyr]$ obtenu ([3c]) à partir de 0,2 g de $Na_3[IrCl_6]$.2 H_2O, après élimination de l'excès de pyrazine, et sans isolement préalable, est chauffé (1,5 h à 100°) avec 0,2g de $Na_3[IrCl_6]$.2 H_2O en solution saturée. Le complexe dinucléaire résultant, très soluble à l'état de sel de sodium (séparation de NaCl difficile), est additionné de CsCl en léger excès. Après un court chauffage, évaporation lente à sec et lavages avec peu d'eau, on redissout et recristallise par évaporation; Rdt 77 %. A partir de $K_2[IrCl_5H_2O]$ on obtient le sel de potassium, impur d'après l'analyse (présence de KCl), que l'on transforme en sel de césium. On prépare par le même procédé, à partir de $Na_3[IrBr_6]$, le complexe $Cs_4[pyr(IrBr_5)_2]$ (non analysé).

Microcristaux grenat; soluble dans l'eau, insoluble dans l'éthanol et la propanone. Calculé %, pour $Cs_4[pyr(IrCl_5)_2]$.3 H_2O : C 3,42; H 0,72; Cl 25, 24; N 1,99; trouvé %, C 3,46; H 0,70, 0,78; Cl 24,97; N 1,99, 2,13.

Spectre électronique ($\bar{\nu}$ en kcm^{-1}, ε en $M^{-1}.cm^{-1}$) :

	$K_2[IrCl_5pyr]$ ([3a])	$Cs_4[pyr(IrCl_5)_2]$.3 H_2O		$H[IrCl_5(pyrH)]$.3 H_2O ([3a])
	H_2O	H_2O	HCl 12 M	HCl 12 M
	$\bar{\nu}_{max}$ (ε_{max})	$\bar{\nu}_{max}$ (ε_{max})	$\bar{\nu}_{max}$ (ε_{max})	$\bar{\nu}_{max}$ (ε_{max})
$\pi \rightarrow \pi^*$	37,3 (2 600) ~33,3 (~2 950)	35,6 (1 750)	36,0 (2 100)	~37,9 (~3 600) 33,9 (3 900)
$d \rightarrow \pi^*$	30,8 (3 300)	~27,8 (~7 400) 26,7 (8 400)	~28,6 (~7 000) 27,2 (7 700)	~24,4 (~4 600) 23,3 (4 900)
	~26,3 (~2 000)	23,2 (5 400) 21,0 (5 700)	23,8 (5 400) 21,5 (5 050)	~19,1 (~1 600) 17,7 (1 700)
$d \rightarrow d$	~23 (~760) ~18,5 (~25)	– –	– –	– –

Le spectre est semblable à celui de $IrCl_5(pyrH)^-$ ([3a]). Les déplacements bathochromes, par rapport à $IrCl_5pyr^{2-}$, des bandes $d \rightarrow \pi^*$, dédoublées, sont plus faibles que ceux de $IrCl_5(pyrH)^-$, contrairement à ce qui a été observé pour $Ru(NH_3)_5pyr^{2+}$ ([1]). Les bandes $d \rightarrow d$ sont cachées. En milieu acide, il n'y a pas sensiblement de modification du spectre.

Des mélanges de complexes polynucléaires, un peu solubles dans la propanone, sont formés par chauffage de $Cs_4[pyr(IrCl_5)_2]$ avec la pyrazine en solution aqueuse à 130 ou 150° en tube scellé, comme le montrent les analyses; les spectres électroniques comportent des bandes vers 28 et 25 kcm^{-1}, que l'on attribue à la présence d'enchaînements pyr-Ir-pyr-Ir [pour pyr-Ir-pyr-H : vers 25 et 20 kcm^{-1} ([3a])]. Le chauffage à 180° donne un produit sinon identique, ou du moins très semblable, à *mer*-$IrCl_3pyr_3$: spectre électronique, et transformation par irradiation de sa solution dans HCl 12 M en un acide dont le spectre électronique est très voisin de celui de [*trans*-$IrCl_4pyr(pyrH)$] ([3a]).

Décachloro-(µ-pyrazine)-diiridate(2-) *de potassium*. — L'oxydation de $pyr(IrCl_5)_2^{4-}$ par l'acide nitrique donne $pyr(IrCl_5)_2^{2-}$. On forme d'abord, par l'intermédiaire du sel d'argent (*cf* [3a]), l'acide correspondant, très soluble, qui est oxydé par HNO_3 17 M (léger chauffage). On neutralise par KOH M en très faible excès, évapore, lave le sel sec avec de l'éthanol, redissout dans l'eau, centrifuge un insoluble et évapore à sec. Un traitement par HNO_3 17 M, suivi de lavages avec très peu de HNO_3 11 M, conduit au complexe pur; Rdt 35 %.

Microcristaux violet foncé; calculé %, pour $K_2[pyr(IrCl_5)_2]$. H_2O : C 5,25; H 0,66; Cl 38,74; K 8,54; N 3,06; H_2O 1,97; trouvé %, C 4,99; H 0,77; Cl 38,66; K 8,25; N 3,26; H_2O 2,12.

Spectre électronique (HNO_3 11 M). — Semblable à ceux de $IrCl_5py^-$ et $IrCl_6^{2-}$ (6) (bandes Cl → *d*) : $\bar{\nu}_{max}$ 27,8 (ε_{max} 4 800), ~ 24,4 (épaulement) (2 600), 19,8 (5 800), 15,6 (épaulement peu visible) (1 200), traînée jusqu'au proche infrarouge (à 13,3 kcm^{-1} : ε 750).

Ce complexe est un oxydant puissant, puisqu'il est réduit par l'eau à température ambiante, ce qui n'a pas permis d'obtenir un composé à valences mixtes.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) C. Creutz et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3988; 95, 1973, p. 1086.

(2) J. H. Elias et R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 415; S. A. Adeyemi, J. N. Braddock, G. M. Brown, J. A. Ferguson, F. J. Miller et T. J. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 300; P. H. Citrin, *ibid.*, 95, 1973, p. 6472; S. A. Adeyemi, E. C. Johnson, F. J. Miller et T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 2371; B. Mayoh et P. Day, *ibid.*, 13, 1974, p. 2273; R. W. Callahan, G. M. Brown et T. J. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 7829; V. A. Durante et P. C. Ford, *ibid.*, 97, 1975, p. 6898.

(3) (a) F. Larèze, références citées dans G. Rio et F. Larèze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2393; (b) F. Larèze, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1243; (c) F. Larèze, *ibid.*, 261, 1965, p. 3420.

(4) P. Ford, de F. P. Rudd, R. Gaunder et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1187.

(5) M. Delépine et F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3912.

(6) C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 151.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
et Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcellin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouveaux fluoroantimonates III*. Note (*) de MM. **Bernard Ducourant** et **Robert Fourcade**, présentée par M. Georges Champetier.

Les fluoroantimonates $K_4Sb_5F_{19}$, $(NH_4)_4Sb_5F_{19}$, $Cs_3Sb_4F_{15}$ et $K_2Sb_3F_{11}$ ont été préparés en solution fluorhydrique; les stœchiométries ont été vérifiées par des dosages. L'étude par diffraction des rayons X a permis la détermination des paramètres et groupe d'espace de $K_4Sb_5F_{19}$ et $Cs_3Sb_4F_{15}$. Les spectres infrarouge et Raman des sels de potassium ont été analysés et discutés en fonction des structures connues des autres fluoroantimonates III de potassium.

La décomposition thermique des fluoroantimonates alcalins est très complexe. Le début de la décomposition consiste en un départ de trifluorure d'antimoine. Avec les heptafluorodiantimonates, il est notamment possible d'écrire :

$$x\,MSb_2F_7 \rightarrow M_x[(SbF_4)_x(SbF_3)]+(x-1)\,SbF_3,$$

avec $x = 4$, 3 ou 2.

Ce comportement nous a conduits à rechercher des sels, stables à température ambiante, où apparaîssent des polyanions de formule générale $[(SbF_4)_x(SbF_3)]^{x-}$. Nous avons pu isoler les composés inédits : $K_4Sb_5F_{19}$, $(NH_4)_4Sb_5F_{19}$, $Cs_3Sb_4F_{15}$ et $K_2Sb_3F_{11}$.

PRÉPARATION ET DOSAGES. — Tous les sels ont été préparés en solution fluorhydrique diluée par dissolution des quantités convenables d'oxyde d'antimoine III et de fluorure de potassium, césium ou ammonium selon le cas. $K_4Sb_5F_{19}$ cristallise sous forme « arborescente » au-dessus de la solution. Les monocristaux de $(NH_4)_4Sb_5F_{19}$ sont très volumineux et informes. Le sel de césium $Cs_3Sb_4F_{15}$ cristallise sous forme de baguettes pouvant atteindre 1 cm de long. Le composé $K_2Sb_3F_{11}$ précipite par addition de méthanol dans la solution; on obtient alors une poudre blanche très finement divisée à l'exclusion de tout monocristal.

La stœchiométrie des différents composés a été vérifiée par dosages : de l'antimoine [dosage par retour de Sb^{III} au moyen de $KMnO_4$ en présence de ICl dans CCl_4 ([1])], du fluor (au moyen d'une électrode spécifique), des alcalins (par gravimétrie du tétraphénylborate), de l'ammonium (par distillation de NH_3 et acidimétrie).

TABLEAU I

Composé	$K_4Sb_5F_{19}$	$Cs_3Sb_4F_{15}$
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	I m m m I m m 2 I 2 2 2 $I 2_1 2_1 2_1$	$P\,2_1/c$
a	5,930 ± 0,002 Å	7,743 ± 0,006 Å
b	36,97 ± 0,01 Å	28,57 ± 0,02 Å
c	4,519 ± 0,002 Å	8,057 ± 0,006 Å
β	–	121,98 ± 0,05°
V	1035,90 Å³	1517,19 Å³
ρ_{exp} (g/cm³ à 20°C)	3,77	4,94
ρ_{theo} (g/cm³)	3,775	5,12
Z	2	4

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les groupes d'espace de $K_4Sb_5F_{19}$ et $Cs_3Sb_4F_{15}$ ont été déterminés à partir des clichés de Weissenberg. Les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des données des diffractogrammes de poudre. Les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie avec immersion dans le tétrachlorure de carbone à 20°C. Le tableau I rassemble les données radiocristallographiques relatives à ces deux composés.

Il n'a pas été possible de déterminer les constantes de maille de $(NH_4)_4Sb_5F_{19}$. Toutes les tentatives nous ont conduits à observer des systèmes tricliniques de très grands volumes qui correspondent vraisemblablement à des rangées quelconques du réseau primitif. Les distances interréticulaires observées ainsi que les angles de Bragg correspondants sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

$(NH_4)_4Sb_5F_{19}$

θ_{mes}	d_{mes}	Ir	θ_{mes}	d_{mes}	Ir	θ_{mes}	d_{mes}	Ir
4,65	9,501	20	9,20	4,818	55	11,56	3,844	35
4,74	9,321	20	9,33	4,751	85	11,93	3,720	10
5,55	7,964	18	9,78	4,534	20	12,12	3,669	18
6,45	6,857	80	10,12	4,384	10	12,80	3,477	100
7,69	5,756	20	10,53	4,215	18	13,12	3,393	52
7,88	5,618	8	11,14	3,987	25	13,34	3,339	50
8,73	5,075	35	11,45	3,880	8	13,50	3,299	55

En l'absence de monocristaux de $K_2Sb_3F_{11}$, nous n'avons pu déterminer que les distances interréticulaires et les angles de Bragg correspondants qui sont rapportés dans le tableau III.

TABLEAU III

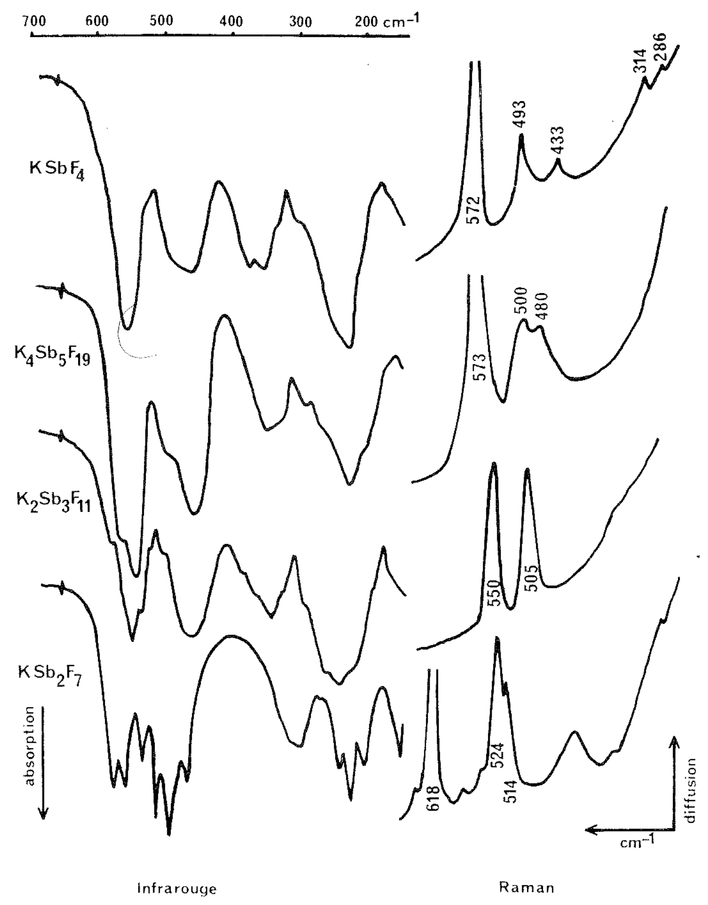
$K_2Sb_3F_{11}$

θ_{mes}	d_{mes}	Ir	θ_{mes}	d_{mes}	Ir	θ_{mes}	d_{mes}	Ir
4,84	9,129	70	12,46	3,570	65	21,37	2,114	25
7,23	6,120	30	13,25	3,361	90	22,09	2,048	92
9,66	4,590	95	15,19	2,940	10	23,06	1,966	20
12,08	3,681	100	17,01	2,633	50	24,70	1,843	22

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $K_4Sb_5F_{19}$ ET $K_2Sb_3F_{11}$. — Nous ne présentons pas les spectres de vibration de $Cs_3Sb_4F_{15}$ car ils sont difficilement reliables aux spectres de $CsSb_2F_7$ et de $CsSbF_4$. Par contre, dans le cas particulier des sels de potassium nous avons tenté une comparaison entre les spectres de $K_4Sb_5F_{19}$, $K_2Sb_3F_{11}$ et les fluoroantimonates immédiatement voisins dans le binaire SbF_3-KF; soit $KSbF_4$ d'une part et KSb_2F_7 d'autre part.

Nous avons rassemblé sur la figure les spectres infrarouges et Raman de $KSbF_4$, $K_4Sb_5F_{19}$, $K_2Sb_3F_{11}$ et KSb_2F_7. Les trois premiers présentent de très fortes analogies et de plus, ils se distinguent tous trois très nettement des spectres de KSb_2F_7 tant par le nombre de raies ou bandes que par les fréquences observées. Ceci est très facilement visible dans la région des vibrations de valence où les bandes ou raies se situent à des

fréquences plus hautes (618 cm^{-1}) pour KSb_2F_7 qui se présente sous forme d'un polymère en chaîne infinie de motifs SbF_3 et SbF_4^- alternés ([2]). Il faut donc exclure pour ces fluoroanions une telle structure. Cependant, il doit exister de nombreux points communs entre la structure moléculaire de $KSbF_4$ ([3]), c'est-à-dire le tétramère cyclique $Sb_4F_{16}E_4^{4-}$ constitué de quatre motifs SbF_5E reliés par des ponts fluor et celles de $Sb_5F_{19}E_5^{4-}$ et de $Sb_3F_{11}E_3^{2-}$ (E représentant la paire électronique libre de la couche de valence de l'antimoine). Ici, aussi le motif de base doit être SbF_5E.



Spectres infrarouge et Raman de $KsbF_4$, $K_4Sb_5F_{19}$, $K_2Sb_3F_{11}$ et Ksb_2F_7.

Il est également intéressant de comparer les spectres de diffusion Raman de $K_4Sb_5F_{19}$ et de $KSbF_3Cl$ ([4]). Dans $KSbF_3Cl$, l'environnement de l'antimoine est l'octaèdre monocapé 3.3.1 avec trois liaisons Sb—F courtes de 1,95 Å et trois liaisons Sb—Cl longues ([5]). Dans les deux spectres Raman les deux raies les plus intenses, qui correspondent aux vibrations de valence les plus symétriques, apparaissent à des fréquences voisines. La raie de plus grande intensité et à plus haute fréquence se situe à 570 cm^{-1}. La raie à 511 cm^{-1} du spectre de $KSbF_3Cl$ apparaît à 500 cm^{-1} pour $K_4Sb_5F_{19}$. Les distances Sb—F dans $K_4Sb_5F_{19}$ ont donc des valeurs proches de celles de $KSbF_3Cl$ soit 1,95 Å ([5]); il doit

exister alors trois liaisons Sb — F courtes et deux liaisons plus longues engagées dans les ponts Sb — F — Sb. La raie Raman à 480 cm^{-1} correspond à la vibration de valence symétrique des ponts fluor entre les motifs SbF_5E.

L'ensemble du raisonnement que nous venons de faire est en tout points valable pour $K_2Sb_3F_{11}$. Toutefois, dans ce composé le spectre infrarouge fait apparaître des épaulements sur la bande à 550 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence. Ceci indique une plus forte distorsion du motif de base SbF_5E.

Nous avons pu montrer que le tétramère $Sb_4F_{16}E_4^{4-}$ constitue l'entité anionique dans NH_4SbF_4 (6). Le spectre infrarouge de $(NH_4)_4Sb_5F_{19}$ est identique à celui de $K_4Sb_5F_{19}$. Toutes les conclusions avancées pour la structure du sel de potassium peuvent donc être étendues aux sels d'ammonium.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) M. Mehrain, *Thèse*, Montpellier, 1973.
(2) S. H. Martin et R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 10, (8), 1971, p. 2809.
(3) A. Bystrom, S. Bäcklund et K. A. Wilhelmi, *Arkiv. Kemi.*, 4, 1952, p. 175.
(4) B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) B. Ducourant, R. Fourcade, R. Philippot et G. Mascherpa, *Rev. Chim. Min.*, 12, 1975, p. 485.
(6) M. Mehrain, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 757.

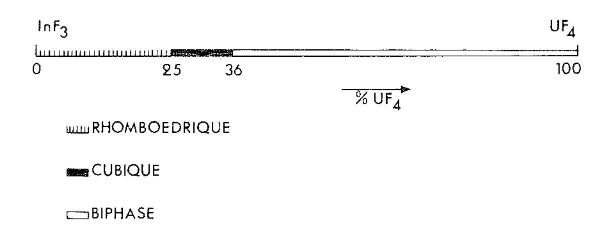
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Laboratoire des Acides-minéraux,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* UF_4-InF_3. Note (*) de MM. **Jean-Claude Champarnaud-Mesjard** et **Bernard Gaudreau**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système UF_4-InF_3 par diffraction X a permis de mettre en évidence un composé défini U_2InF_{11} et deux domaines de non-stœchiométrie $U_x In_{1-x}F_{3+x}$, l'un basé sur le type ReO_3, l'autre de type VF_3.

Cette étude s'insère dans un travail plus vaste consacré aux systèmes InF_3-MF_4 (1).

A notre connaissance, aucun fluorure mixte d'indium et d'uranium tétravalent n'a été signalé. Compte tenu de l'isotypie des fluorures ZrF_4 et UF_4, il nous a semblé intéressant d'étudier le système UF_4-InF_3 pour le comparer au système ZrF_4-InF_3 déjà connu (1).



Les fluorures UF_4 et InF_3 sont préparés par action du gaz fluorhydrique sur les fluorohydrates correspondants.

Les fluorures mixtes d'indium et d'uranium sont synthétisés à partir des fluorures de départ en tubes scellés de platine.

Les mélanges en proportions connues sont broyés, chauffés pendant 100 h à une température déterminée, puis trempés brutalement dans l'eau. Plusieurs recuits sont nécessaires pour obtenir une réaction complète.

Dans le cas d'un refroidissement lent et quelle que soit la composition, les phases observées après traitement sont les produits de départ.

L'étude a été faite entre 850 et 950°C; au-dessous de 850°C les réactions sont incomplètes, au-dessus de 950°C, pour certaines compositions riches en UF_4, les produits sont amorphes aux rayons X.

I. ÉTUDE DU SYSTÈME A 850°C. — A cette température les réactions sont lentes, elles deviennent complètes après trois recuits de 48 h avec broyages intermédiaires.

Nous avons observé à cette température deux phases non-stœchiométriques $U_x In_{1-x}F_{3+x}$. La première, qui correspond à $0 \leq x < 0,25$, est rhomboédrique; sa structure dérive de celle de VF_3. La seconde, pour laquelle $0,25 \leq x \leq 0,36$, est cubique et possède une structure du type ReO_3.

Le diagramme d'existence à 850°C est représenté sur la figure.

1. L'introduction progressive de UF_4 dans InF_3 entraîne, comme dans le cas de ZrF_4, le lent passage de la maille rhomboédrique à la maille cubique type ReO_3 (tableau I).

Ce passage ne correspond pas en fait à un grand bouleversement structural. En effet :

– d'une part la structure ReO_3 peut être décrite sur la base d'une maille multiple rhomboédrique ($a_{rh} = a_c \sqrt{2}\ \alpha = 60°$);

– d'autre part la maille rhomboédrique de InF_3 peut être considérée comme résultant d'une assez faible distorsion d'une maille cubique type ReO_3.

Le rayon ionique de l'uranium IV (qu'il soit en coordinence 6 ou 8) supérieur à celui de l'indium entraîne une augmentation du paramètre a_{rh} de la phase $U_x In_{1-x}F_{3+x}$ en fonction de x [r_U 4+ (coord. 6) = 0,97 Å; r_U 4+ (coord. 8) = 1,14 Å; r_{In} 3+ = 0,94 Å].

L'étendue du domaine rhomboédrique est comparable à celle observée dans le système ZrF_4-InF_3 ($0 \leqq x < 0,17$ à 800°C).

TABLEAU I

	InF_3	$U_{0,14}In_{0,86}F_{3,14}$	$U_{0,25}In_{0,75}F_{3,25}$
$a_{rh} \pm 0,002$ Å...	5,734	5,760	5,777
$\alpha \pm 0,10°$.......	56,1	58,0	60

2. Le paramètre de la phase cubique augmente très légèrement en fonction de la composition de $a = 4,086 \pm 0,002$ Å pour $x = 0,25$ à $4,092 \pm 0,002$ Å pour $x = 0,36$. Là aussi l'augmentation est due à la différence des rayons ioniques.

Dans le système ZrF_4-InF_3 une phase analogue a été obtenue mais son domaine d'existence est plus vaste $0,17 \leqq x \leqq 0,65$ à 800°C – probablement parce que la différence des rayons ioniques est plus faible r_{Zr} 4+ (coord. VI) = 0,86 Å. De plus, dans la phase type ReO_3 du système ZrF_4-InF_3 nous pouvons admettre que le zirconium et l'indium possèdent tous deux la coordinence 6; par contre, dans le système UF_4-InF_3 l'uranium possède certainement une coordinence supérieure à 6, probablement 8.

Pour expliquer la formation de ces phases type ReO_3 excédentaires en anions, nous pouvons retenir l'hypothèse suivante ([2]) : l'abaissement local de symétrie due aux déformations entraînées par l'insertion d'anions excédentaires serait compensé par une deuxième insertion dans un site peu éloigné du premier et par une distribution adéquate de polyèdres UF_8 et InF_6. Cette compensation pourrait expliquer que l'étude radiocristallographique faite à l'échelle macroscopique indique une symétrie cubique.

II. Étude du système a 950°C. — Pour $x = 0,66$, on obtient un composé défini U_2InF_{11} dont le spectre Guinier de Wolff a été indexé dans le système monoclinique (tableau II) :

$$a = 5,430 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$b = 6,407 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 8,402 \pm 0,002 \text{ Å},$$
$$\beta = 104,62 \pm 0,04°.$$

L'instabilité de ce composé avec la température ne nous a pas permis d'obtenir de monocristaux.

Cependant, l'isotypie de U_2InF_{11} avec Zr_2UF_{11} (3) permet de retenir l'hypothèse avancée pour ce dernier, à savoir : structure monoclinique voisine de celle de $UZrF_7$ isotype de $SmZrF_7$ (4).

TABLEAU II

U_2InF_{11}			
h k l	d_{cal}	d_{obs}	I/I_0
0 1 0	6,407	6,42	f
0 0 2	4,064	4,06	TF
1 1 1	3,956	3,96	F
1 0 2	3,698	3,70	m
1 1 1	3,380	3,38	F
0 2 0	3,203	3,206	m
1 1 $\bar{2}$			
0 2 1	2,980	2,983	TF
1 2 0	2,735	2,736	Tf
1 1 2	2,628	2,629	TF
2 0 0	2,627		
0 2 2	2,516	2,516	f
2 0 2	2,514		
2 1 0	2,430	2,428	Tf
2 1 $\bar{2}$	2,341	2,342	f
1 2 2	2,142	2,140	Tf
1 0 4	2,080	2,078	m
1 1 3	2,075	2,076	f
0 2 3	2,069	2,069	F
2 2 $\bar{1}$	2,068		
0 0 4	2,032	2,030	m
2 2 0	2,031		
2 0 2	1,989	1,988	m
1 3 $\bar{1}$	1,965	1,964	m
0 1 4	1,937	1,937	m
2 2 1	1,886	1,884	F
1 3 1	1,881	1,881	F
3 0 $\bar{2}$	1,780	1,780	m
2 1 $\bar{4}$	1,776	1,774	m
3 0 0	1,752	1,749	m
3 1 $\bar{1}$	1,740	1,741	m

A cette température le domaine cubique n'existe pas, mais par contre la phase rhomboédrique s'étend de $x = 0$ à 0,36.

En résumé, l'étude du système UF_4-InF_3 a permis de mettre en évidence un domaine rhomboédrique et un domaine cubique analogues à ceux rencontrés dans le système ZrF_4-InF_3. Par contre, dans un cas U_2InF_{11} a été isolé et dans l'autre Zr_3InF_{15}.

Il y a ressemblance des systèmes ZrF_4-InF_3 et UF_4-InF_3, mais non identité. Les distinctions qui peuvent être relevées sont probablement dues à la tendance des ions U^{IV} à former des polyèdres UF_8 plutôt que des octaèdres MF_6 comme dans le cas du zirconium.

Bien que le système ThF_4-InF_3 soit encore en cours d'étude, il est déjà possible d'affirmer qu'il se distingue des systèmes ZrF_4-InF_3 et UF_4-InF_3.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) J.-C. Champarnaud-Mesjard, J.-P. Laval et B. Gaudreau, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 735.
(2) P. Joubert et B. Gaudreau, *Rev. Chim. Min.*, 12, 1975, p. 289.
(3) G. Fonteneau et J. Lucas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1974, p. 1515.
(4) M. Poulain, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Rennes, 1973.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Université de Limoges,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation d'un oxyde de bismuth et de palladium* (II) : $PdBi_2O_4$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Boivin**, **Pierre Conflant** et **Daniel Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

Le composé $PdBi_2O_4$, isotype de $CuBi_2O_4$, est préparé par chauffage des oxydes entre 600 et 750°C. Sa composition est confirmée par analyse chimique des éléments, la maille est quadratique : $a = 8{,}622$ (4) Å, $c = 5{,}907$ (3) Å, Z = 4, G S : P 4/n c c.

L'étude du système Bi_2O_3-CuO a permis la mise en évidence d'un composé défini unique de formule $CuBi_2O_4$ ([1]). Cette composition, déterminée par analyse radiocristallographique des mélanges encadrant la fraction molaire $x = 0{,}50$, a été confirmée par le succès de la détermination de la structure cristalline ([2]). Celle-ci met en évidence un environnement oxygéné plan carré de Cu^{2+}. La présence de ce type de configuration nous a incités à tenter la préparation d'un oxyde isotype en remplaçant le cuivre par le palladium.

L'oxyde de palladium PdO est préparé par oxydation à 400°C du chlorure par du nitrate de sodium. La poudre brune obtenue est traitée par l'eau régale afin d'éliminer les traces de métal, puis lavée et séchée vers 100°C. Le diagramme de poudre obtenu est identique à celui proposé par Moore et Pauling ([3]).

Des mélanges de composition $(1-x)$ Bi_2O_3, x PdO sont chauffés à l'air. L'utilisation d'enceintes réactionnelles en or ou en alumine fritté conduit à des résultats identiques. L'analyse radiocristallographique des échantillons portés entre 600 et 750°C et trempés à l'air montre que l'oxyde de bismuth disparaît pour la composition $x = 0{,}50$. Au-delà, l'excès de PdO est plus difficile à caractériser du fait de son faible pouvoir diffractant et de l'aspect diffus de son spectre. Toutefois, l'évolution des intensités relatives des spectres milite en faveur de l'existence d'une phase pure en $x = 0{,}50$. Cette étude indique donc que la composition probable de l'oxyde mixte est $PdBi_2O_4$. Le spectre obtenu est identique à celui de $CuBi_2O_4$.

Un article récent ([4]) mentionne la préparation d'un oxyde mixte de formule $Cu_2Bi_2O_5$ par chauffage d'un mélange des oxydes à 580°C pendant deux mois. Toutefois, l'examen du spectre de poudre proposé montre qu'il est constitué des réflexions de $CuBi_2O_4$ ([1]) et de quelques raies supplémentaires correspondant aux réflexions les plus intenses de CuO. Il était donc intéressant de confirmer la formule de l'oxyde mixte de bismuth et de palladium par analyse chimique. Celle-ci n'a de signification que si elle est effectuée sur un mélange biphasé (composé défini + oxyde excédentaire) dans lequel ce dernier peut être éliminé par dissolution sélective. Elle n'avait pu être menée à bien dans le cas de $CuBi_2O_4$ dont la réactivité est voisine de celle de Bi_2O_3 et de CuO. Par contre, l'inertie chimique de PdO permet d'envisager pour $PdBi_2O_4$ une réactivité à l'égard des acides minéraux plus faible que celle de Bi_2O_3. En effet, l'action d'acide nitrique en solution aqueuse à 10 % sur un mélange de composition $x = 0{,}30$ préparé à 700°C permet la dissolution sélective de l'excès de Bi_2O_3. Le début de l'attaque du composé défini se signale par la coloration jaune de la solution surnageante. Le résidu solide est alors filtré, lavé et séché. Le spectre de poudre confirme l'élimination de Bi_2O_3.

L'analyse chimique des cations est menée sur la solution brune obtenue par dissolution vers 40°C du résidu dans l'acide chlorhydrique normal. L'addition d'un excès de solution d'E.D.T.A. 0,1 N permet la complexation des deux cations. Après dilution, destinée à amener la concentration en HCl vers 0,2 N, l'addition à l'ébullition d'une solution 0,1 M de diméthylglyoxime dans l'acétone provoque la précipitation du complexe jaune 2/1 du palladium. La décoloration du filtrat indique que la totalité du métal est précipité. Après neutralisation par l'ammoniaque, le pH est amené à 12 par addition de soude afin de précipiter le complexe 1/2 du bismuth. La réalisation d'un dosage probatoire sur un échantillon de composition $x = 0{,}30$ non attaqué par HNO_3 permet de retrouver l'intégralité des quantités de bismuth et de palladium initialement introduites. Les résultats obtenus pour l'oxyde mixte sont en bon accord avec ceux calculés pour la formule $PdBi_2O_4$:

	Bi (%)	Pd (%)	x
Calculé...........	71,0	18,1	0,500
Mesuré...........	70,4	18,2	0,504

Enfin la teneur en oxygène de la phase mise en évidence a été déterminée par réduction par l'hydrogène à 500°C. La diminution de masse observée (11,2 %) correspond à la perte de quatre atomes d'oxygène par molécule (10,9 %). Le palladium est donc bien à l'état d'oxydation II (perte calculée pour $PdBi_2O_5$: 13,2 %).

Le spectre de poudre de $PdBi_2O_4$ est répertorié dans le tableau.

TABLEAU

$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0
1 1 0	6,09	6,11	Tf	4 0 0	2,155	2,156	Tf
2 0 0	4,31	4,32	Mf	2 2 2	2,121	2,121	Tf
2 1 1	3,230	3,233	TF	3 3 0	2,035	2,034	Mf
2 2 0	3,052	3,052	Mf	3 1 2	2,005	2,005	Mf
0 0 2	2,956	2,957	Mf	4 1 1	1,973	1,973	F
1 0 2	2,796	2,797	Mf	4 2 0	1,929	1,924	Mf
3 1 0	2,730	2,729	MF	3 2 2	1,859	1,860	f
1 1 2	2,661	2,661	Mf	2 1 3	1,754	1,755	F
3 1 1	2,476	2,476	Tf	4 0 2	1,742	1,742	Mf
2 0 2	2,439	2,439	Tf	4 1 2	1,706	1,708	f
2 1 2	2,347	2,347	Mf	3 3 2	1,675	1,675	F

L'indexation peut s'effectuer dans le système quadratique à l'aide des paramètres affinés : $a = 8{,}622$ Å, $c = 5{,}907$ (3) Å.

La densité mesurée $d = 8{,}79$ correspond à quatre groupements formulaires par maille ($d_{cal} = 8{,}90$).

Malgré l'évidente isotypie de $CuBi_2O_4$ et $PdBi_2O_4$, une étude sur monocristal a été entreprise. En effet, les antimonites de métaux divalents possèdent des spectres de poudre proches de celui de $CuBi_2O_4$. Or, comme l'ont confirmé récemment Giroux et Perez ([5]) qui ont déterminé la structure cristalline de $MgSb_2O_4$, le groupe d'espace (P $4_2/m\ b\ c$) est différent de celui de $CuBi_2O_4$ (P $4/n\ c\ c$). La similitude est due au fait que les réflexions absentes dans ce dernier groupe ont une intensité trop faible dans le premier pour apparaître sur le diagramme de poudre.

Des monocristaux de $PdBi_2O_4$ sont isolés dans un mélange contenant un excès de Bi_2O_3 porté plusieurs jours à 750°C. Ils se présentent sous la forme de parallélépipèdes rectangles à base carrée. L'étude d'un échantillon par les méthodes de Laue et de Weissenberg confirme la symétrie et les paramètres déterminés sur poudre. La présence des extinctions systématiques ($h\,k\,0$: $h+k = 2\,n+1$; $0\,k\,l$: $l = 2\,n+1$; $h\,h\,l$: $l = 2\,n+1$) indique bien le groupe d'espace $P\,4/n\,c\,c$.

L'analyse thermique différentielle d'un échantillon de $PdBi_2O_4$ révèle la présence d'un phénomène endothermique très important qui commence à 795°C. Le cliché de diffraction X à haute température montre qu'il peut être attribué à la décomposition de l'oxyde double, sans qu'il soit possible de préciser les produits formés.

En conclusion, par analogie avec $CuBi_2O_4$, un oxyde mixte de palladium (II) et de bismuth a été mis en évidence. L'exploitation des intensités des réflexions, actuellement en cours, devrait permettre de confirmer l'isotypie des structures.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1105.
(2) J. C. Boivin, J. Trehoux et D. Thomas, Soumis à publication.
(3) W. J. Moore et L. Pauling, *J. Amer. Soc.*, 63, 1941, p. 1392.
(4) M. Arjomand et D. Machin, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., 11, 1975, p. 1061.
(5) C. Giroux-Maraine et G. Perez, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 427.

Laboratoire de Cristallochimie,
École Nationale supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Calcul des constantes de vitesse d'un système de deux réactions compétitives consécutives du second ordre, application à l'hydrolyse alcaline des diacétates de diols.* Note (*) de MM. **Jacques Rotger** et **Michel Derbesy**, présentée par M. Georges Champetier.

Un programme de calcul adapté de façon à pouvoir déterminer les constantes de vitesse des réactions compétitives consécutives du second ordre est utilisé dans le cas de l'hydrolyse alcaline, à 25°C en milieu aqueux, de diesters de formule $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_n-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$, $n = 2, 3, 4, 5$.

Les constantes sont déterminées directement à partir de la courbe de concentration de base en fonction du temps. L'écart type étant en moyenne de 5 % pour la première et de 10 % pour la seconde constante de vitesse.

Les hydrolyses alcalines des diesters résultants de l'action d'un monoacide sur un diol constituent un système de deux réactions compétitives consécutives d'ordre deux. Dans le cas d'un diester A saponifié par l'hydroxyde de sodium B, nous avons le schéma suivant :

$$A+B \xrightarrow{K_1} C+D,$$

$$C+B \xrightarrow{K_2} E+D,$$

dans lequel C représente le monoester et D l'acétate de sodium.

Dans le cadre d'une étude, entreprise au laboratoire, sur l'influence de la structure des diesters sur leur vitesse d'hydrolyse, nous avons effectué, dans un premier temps, l'hydrolyse alcaline de quatre diesters de formule

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_n-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad (n = 2, 3, 4, 5)$$

obtenus par réaction de l'acide acétique sur le diol correspondant. Pour aborder ce problème, il est indipensable de connaître les constantes de vitesse avec une bonne précision

De nombreuses méthodes ont été proposées pour le calcul des constantes de vitesse. On peut les diviser en deux groupes selon que l'on suit l'évolution d'un [(1) à (8)] ou de deux [(8), (9), (10)] constituants.

Il nous a paru intéressant d'adapter à notre cas le programme de calcul de Dye et Nicely (11), destiné plus particulièrement aux cinétiques chimiques, qui permet de résoudre les systèmes d'équations différentielles.

A. MÉTHODE DE CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE. — Les équations littérales des vitesse de réaction s'écrivent :

$$\text{(I)} \qquad \frac{d[B]}{dt} = -K_1[A][B] - K_2[C][B],$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{d[A]}{dt} = -K_1[A][B],$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{d[C]}{dt} = +K_1[A][B] - K_2[B][C].$$

Le bilan matière nous permet d'établir que

(IV) $$[B]-[B_0]-[C]=2[A]-2[A_0].$$

$[A_0]$, $[B_0]$, $[C_0]$ = 0 étant les concentrations initiales. Dans le systèmes d'équations différentielles nous pouvons éliminer l'équation (III) qui est une combinaison linéaire des deux autres. En exprimant [C] en fonction de [A] et de [B] grâce à la relation (IV), on est ramené au système

(V) $$\frac{d[B]}{dt}=K_1[A][B]-K_2[B]\Big[[B]-[B_0]-2([A]-[A_0])\Big],$$

(VI) $$\frac{d[A]}{dt}=-K_1[A][B].$$

Le programme publié par Dye et Nicely ([11]), adapté pour un ordinateur « HP 2100 » par les chercheurs de l'E.S.C.M, permet de déterminer la valeur des constantes K_1 et K_2, quand on connaît la concentration de soude [B] en fonction du temps, en minimisant la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées de [B]. Le modèle mathématique [équations (V) et (VI)] est introduit dans un sous programme modifié spécialement pour le cas étudié.

Nous avons vérifié notre méthode de calcul à l'aide des données publiées par Frost et Schwemer ([2]) pour l'hydrolyse alcaline du diadipate d'éthyle et nous avons comparés nos résultats avec ceux obtenus par les autres méthodes. Les valeurs trouvées sont en très bon accord avec celles précédemment publiées (tableau I).

TABLEAU I

K (mole. $l^{-1}.s^{-1}$)	K_1	K_2	$r = K_2/K_1$
Frost Schwemer ([2])....	0,0856	0,0307	0,359
Kubin et coll. ([7])......	0,0851	0,0312	0,367
Nos résultats..........	0,0849	0,0312	0,367

B. Méthode expérimentale et résultats. — Dans le cas étudié la conductance du mélange réactionnel est proportionnelle à la concentration en ions hydroxy, donc à [B]. Les hydrolyses seront suivies par conductimétrie, car il est préférable lors d'une étude cinétique de mesurer une propriété physique qui varie avec l'avancement de la réaction. Cela évite les prélèvements, à des temps donnés, suivis d'un blocage de la réaction qui sont toujours sources d'erreurs. On déduit facilement la courbe $[B]=f(t)$ à partir de l'enregistrement de la conductivité en fonction du temps.

Les diesters qui ont été synthétisés au laboratoire sont d'une très grande pureté (vérification par spectre RMN et chromatographie en phase gazeuse).

TABLEAU II

K (moles. $l^{-1}.s^{-1}$)	K_1	K_2	$r = K_2/K_1$
Diacétate de l'éthane diol 1-2.....	0,619 ± 0,032	0,239 ± 0,026	0,39
Diacétate du propane diol 1-3.....	0,303 ± 0,010	0,162 ± 0,009	0,54
Diacétate du butane diol 1-4......	0,237 ± 0,009	0,138 ± 0,017	0,58
Diacétate du pentane diol 1-5.....	0,175 ± 0,015	0,124 ± 0,014	0,71

Les valeurs obtenues, rassemblées dans le tableau II, représentent la moyenne de sept à huit essais, la précision des mesures est déterminée en calculant l'écart type à l'aide des différentes estimations. Les hydrolyses sont effectuées à 25°C en milieu aqueux avec les conditions suivantes :

$$[A_0] \simeq 0{,}05,\ 0{,}4 < [A_0]/[B_0] < 1.$$

C. Conclusion. — Nous avons mis au point une méthode permettant de déterminer les contantes de vitesse, d'un système de deux réactions compétitives consécutives d'ordre 2, en mesurant la concentration en soude en fonction du temps. Le début de la courbe $[B] = f(t)$ est fortement influencé par la constante K_1 puis l'effet de K_2 devient prépondérant en fin de réaction, de ce fait il est nécessaire de poursuivre l'enregistrement jusqu'à au moins 80 % de conversion de la base sinon l'optimisation est moins précise, cela est d'autant plus vrai que ces constantes ont des valeurs voisines. La valeur moyenne des écarts types, qui est de l'ordre de 5 % pour K_1 et de 10 % pour K_2 dans les cas étudiés, varie avec chaque type de réaction car elle est notamment fonction du rapport des constantes.

La méthode proposée à l'avantage d'être rapide et d'une utilisation simple, de plus on on peut envisager son extension à l'hydrolyse alcaline des triesters et des diesters asymétriques pour lesquels le système de réactions est plus complexe. Cependant sa précision peut se révéler insuffisante dans certains cas, aussi mettons nous au point une méthode plus complexe mais plus précise.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) D. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4806.
(2) A. A. Frost et W. C. Schwemer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1268.
(3) C. A. Burkhard, *Ind. Engng. Chem.*, 52, 1960, p. 678.
(4) S. Widequist, *Arkiv Kemi*, 8, 1955, p. 325.
(5) W. Y. Wen, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 704.
(6) B. Saville, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 2215.
(7) M. Kubin, S. Sevcik, J. Stamberg et P. Spacek, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 39, 1974, p. 2591.
(8) W. Boguth, R. Repges et M. Sernetz, *Berr. Bunsengesellschaft. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 402.
(9) W. G. McMillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4838.
(10) C. Aubry, A. Zoulalian et J. Villermaux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2483.
(11) J. L. Dye et V. A. Nicely, *J. Chem. Education*, 48, 1971, p. 443.

École Supérieure de Chimie de Marseille,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La synthèse d'un céto-4' nucléoside pyrimidique.* Note (*)

de MM. **Jean Herscovici**, **Abraham Ollapally** et **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La première synthèse d'un nucléoside pyrimidique porteur d'un groupement cétonique en 4' de la partie glucidique est rapportée. La (O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosyl)-1-thymine obtenue à partir de la *bis* (triméthylsilyl) thymine par une suite de réactions que nous décrivons, a été oxydée par le mélange DMSO/DCC. Le céto-4' nucléoside correspondant a été isolé et caractérisé par ses spectres infrarouge et RMN. Certaines de ses propriétés sont étudiées comparativement à celles des céto-4' nucléosides puriques récemment rapportées.

La découverte des propriétés inhibitrices sur la croissance des cellules cancéreuses et de la leucémie L 1210 que possèdent les céto-4'-nucléosides puriques récemment rapportés [([1]), ([2])], nous a incités à entreprendre la synthèse des analogues pyrimidiques afin d'étudier comparativement leurs propriétés biologiques.

En outre, les céto-4'-nucléosides pyrimidiques constituent des intermédiaires de synthèse des amino-4'-nucléosides pyrimidiques naturels tels que la gougerotine, la blasticidine et l'amicétine.

Nous rapportons dans cette Note la synthèse de la (céto-4'-α-L-rhamnosyl)-1-thymine qui constitue le premier exemple d'un céto-4'-nucléoside pyrimidique.

La condensation de la *bis* (triméthylsilyl) thymine (**2**) avec le O-acétyl-1'.2'.3'.4' rhamnopyrannose (**1**) selon la méthode mise au point récemment par V. Niedballa et H. Vorbrüggen ([3]) a conduit à la (O-acétyl-2'.3'.4'-α-L-rhamnosyl)-1-thymine (3). F 162-163°, $[\alpha]_D^{20}$ 0 (*c* 0,1 MeOH), λ_{max}^{pH7} 263 nm (ε 10 110, MeOH), λ_{max}^{pH12} 266 nm. CCM R_F 0,55 (AcOEt). CPG ([4]) 3 mn; (270°C) débit 30 ml/mn.

L'absence de déplacement bathochromique du spectre ultraviolet en milieu alcalin, a montré que le carbone anomérique était lié à l'azote en N−1 de la base ([5]).

Le spectre RMN de (3) dans l'acétone-d_6 montre une large constante de couplage pour les protons $H_{1'}$ et $H_{2'}$ ($J_{1'.2'}$ = 9 Hz) ce qui indique que ces protons sont dans une position *trans*-diaxiale. Ceci est entièrement compatible avec la configuration α, dans la conformation C_1 que nous lui avons assignée.

Cette triacétyl-hexosyl pyrimidine (3) a été désacétylée par l'ammoniac pour conduire à la (α-L-rhamnosyl)-1-thymine (**4**) ([6]).

L'acétalisation sélective de cette molécule, en milieu acétonique et en présence d'acide sulfurique a permis d'obtenir la (O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosyl)-1-thymine (**5**). F 231-232°, $[\alpha]_D^{20}$ −27,5 (*c* 0,1 MeOH). λ_{max} 263 nm (ε 11 200, MeOH). CCM, R_F 0,47 (AcOEt). CPG 2,7 (270°C) débit 30 ml/mn ([4]).

Ce nucléoside partiellement protégé (**5**) a ensuite été oxydé par le mélange DMSO/DCC ([7]) en présence d'acide dichloracétique pendant 5 mn. On a obtenu la (O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosulos-4'-yl)-1-thymine (**6**) [(désoxy-6'-O-isopropylidène-2'.3'-α-L-*lyxo*-hexopyrannosulos-4'-yl)-1-thymine]. F 154-156°, $[\alpha]_D^{20}$ −37,5 (*c* 0,1 MeOH). λ_{max} 265 nm (ε 10 320, MeOH). CCM R_F 0,68 (AcOEt). CPG 1,3 (270°C) débit 30 ml/mn ([4]).

La structure de ce nouveau céto-nucléoside a pu être déterminée à l'aide des spectres infrarouge et RMN. Le spectre infrarouge de (6) qui ne présente pas de bande $-OH$ à 3 400 cm^{-1}, montre la présence d'une forte bande $-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$ à 1 720 cm^{-1}.

L'étude comparative des spectres RMN des composés (5) et (6) montre un déplacement chimique des signaux correspondant aux protons $H_{3'}$ et $H_{5'}$ du céto-nucléoside (6) vers les champs faibles ainsi qu'une diminution de leur multiplicité.

TABLEAU

	(5)	(6)
$H_{3'}$.....	$4,5.10^{-6}$ triplet	$4,8.10^{-6}$ doublet
$H_{5'}$.....	$3,8.10^{-6}$ octuplet	$4,3.10^{-6}$ quadruplet

Ces résultats confirment l'existence d'un groupe carbonyle en 4'.

En milieu acide ce céto-nucléoside a un comportement analogue à celui des dérivés puriques. Ainsi dans l'acide chlorhydrique N on n'a pas observé de clivage glycosidique.

En milieu alcalin, il est plus stable que la chloro-6-(O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosulos-4'-yl)-9-purine qui est décomposée en 30 mn par la soude 0,1 N (1). En revanche, il est moins stable que la (O-isopropylidène-2'.3'-α-L-rhamnopyrannosulos-4'-yl) théophylline qui, comme nous l'avons montré (1), doit sa remarquable stabilité au pont hydrogène qui s'établit entre le 4'-gem-diol et le groupe céto-2 de la théophylline.

Les études se poursuivent en vue de préciser les conditions des additions nucléophiles au niveau du carbonyle d'une part, et de déterminer l'activité biologique de ce nouveau céto-nucléoside d'autre part [(8), (9)].

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) J. Herscovici et K. Antonakis, *J. Chem. Soc.*, 1974, p. 979.

(2) K. Antonakis et I. Chouroulinkov, *Biochem. Pharmacol.*, 23, 1974, p. 2095; K. Antonakis, *Chimia*, 29, 1975, p. 59.

(3) U. Niedballa et H. Vorbruggen, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3654.

(4) CPG, chromatographie en phase gazeuse. Elle a été effectuée sur colonne de « Chromosorb W » avec 20 % de graisse « SE 30 ».

(5) J. J. Fox et D. Shugar, *Biochem. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 199 et 369.

(6) B. R. Baker et K. Hewson, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 959.

(7) U. Broodbeck et J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3552.

(8) Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'OTAN.

(9) Les analyses élémentaires des composés décrits ont été conformes à la théorie.

Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer,
B. P. n° 8,
94800 *Villejuif.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cyclopenténones par cyclisation de diazocétones γ, δ-oléfiniques*. Note (*) de MM. **Robert Lorne** et **Gérard Linstrumelle**, présentée par M. Henri Normant.

Par cyclisation acido-catalysée, des diazocétones γ, δ oléfiniques conduisent à des cyclopenténones-2 avec de bons rendements.

La décomposition de diazocétones oléfiniques, en présence de cuivre ou de ses sels, est une méthode classique de synthèse de cétones cyclopropaniques bi- ou polycycliques [([1]), ([2])].

Mander ([3]) et Erman ([4]) ont constaté que diverses diazocétones aromatiques ou oléfiniques, en milieu acide, donnaient lieu à des C-alcoylations intramoléculaires par l'intermédiaire d'un ion diazonium.

Nous avons pensé que des diazocétones γ, δ-éthyléniques qui, par catalyse en présence de sels de cuivre, avaient donné d'excellents rendements en bicyclo [3.1.0] hexanones-2 ([5]) à cause de la proximité très favorable de la double liaison, pourraient conduire à des cyclopenténones ([6]) par cyclisation acidocatalysée.

En présence d'éthérate de trifluorure de bore dans le chlorure de méthylène, à 0-10° pendant 70 mn, la diazocétone **1** *a* ([5]) donne, après distillation et séparation par chromatographie sur plaque préparative, 35 % de cyclopenténone **2** *a* ([7]), infrarouge (CCl_4) : 1 711, 1 610 cm^{-1}; ultraviolet λ_{max}^{EtOH} 226 nm (ε 14 800); RMN (CCl_4) : δ 1,20 (6 H, d, J 6,7 Hz), 5,78 (1 H, m); M : 124, 109, 95, 82, 81, 67, 53; et 7 % d'isopropényl-3 cyclopentanone **3** *a* ([8]), RMN ($CDCl_3$) : δ 1,70 (3 H), 4,81 (2 H); M : 124, 96, 68, 67. La chromatographie en phase gazeuse du produit brut (avant distillation) avait cependant révélé la présence de faibles quantités de plusieurs produits secondaires non identifiés.

1 → 2 + 3

a) R' = H
b) R' = CH_3

R^2 = H
= $COCF_3$

4

Dans les mêmes conditions, à 0-20°, la diazocétone **1** *b* ([8]) ne donne (examen du produit brut par chromatographie en phase gazeuse) que deux produits **2** *b* et **3** *b* (90 : 10) isolés avec un rendement de 60 % après distillation. Ces composés sont séparés par chromatographie sur plaque préparative. **2** *b* : infrarouge 1 702, 1 610 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$);

δ 1,11 (6 H, s), 1,18 (6 H, d, J 6,5 Hz), 5,85 (1 H, m); M : 152, 137, 109, 95, 81, 67; **3** *b* : infrarouge : 3 076, 1 740, 1 647, 880 cm^{-1}; M : 152, 109, 96, 68; RMN ($CDCl_3$) : δ 1,06 (3 H, s) 1,11 (3 H, s) 1,78 (3 H), 4,78 (2 H, m).

Nous avions déjà observé l'influence favorable des substituants en position α sur les rendements de cyclisation de diazocétones oléfiniques ([8]) et aromatiques ([9]) pour préparer des cétones cyclopropaniques ou cycloheptatrièniques.

Quand la diazocétone **1** *b* est traitée par l'acide trifluoroacétique aqueux dans le THF (10 mn à 0° et 20 mn à température ordinaire), on obtient, après distillation, 30 % d'un mélange (57 : 43) de **2** *b* et **3** *b*, et 60 % de trifluoroacétate **4** *b* (R^2 = $COCF_3$) : infrarouge : 1 788, 1 740 cm^{-1}; RMN (CCl_4) : δ 1,03 (3 H, s), 1,09 (3 H, s), 1,63 (6 H, s).

En présence d'acide fluoborique dans le nitrométhane, cette diazocétone **1** *b* donne, après chromatographie sur plaque préparative, 30 % de cyclopenténone **2** *b* et 60 % d'hydroxycyclopentanone **4** *b* (R^2 = H), infrarouge : 3 470, 1 735 cm^{-1}; RMN (CCl_4): δ 1,00 (3 H, s), 1,06 (3 H, s), 1,19 (6 H, s); M : 170, 155, 137, 114, 97.

Des cyclopenténones-2 et des cyclopentanones peuvent donc être obtenues par cyclisation de diazocétones γ, δ-oléfiniques; cette réaction est favorisée par la présence de substituants en α du groupement carbonyle.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, second edition, Academic Press, New York, 1971.

(2) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck et H. Schwall, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), X/4, 1968, p. 473.

(3) D. J. Beames, T. R. Klose et L. N. Mander, *Chem. Comm.*, 1971, p. 773; *Austr. J. Chem.*, 27, 1974, p. 1269.

(4) W. F. Erman et L. C. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2821; P. N. Chakrabortty, R. Dasgupta, S. K. Dasgupta, S. R. Ghosh et U. R. Ghatak, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4653; R. Malherbe, Nguyen Thi Thanh Tam et H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1972, p. 245.

(5) S. Julia et G. Linstrumelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3490.

(6) Après la réalisation de notre travail, est parue une publication signalant la préparation de cyclopenténones par traitement acide de diazocétones β, γ-insaturées (A. B. Smith, III, S. J. Branca et B. H. Toder, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 4225).

(7) M. Pfau, R. Dulou et M. Vilkas, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1817.

(8) S. Julia, M. Julia et G. Linstrumelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3499.

(9) A. Costantino, G. Linstrumelle et S. Julia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 907-912.

Équipe de Recherche n° 12 du C.N.R.S.,
Laboratoire de Chimie,
École normale supérieure,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude par dichroïsme circulaire d'un pentaène antifongique neutre : la Filipine.* Note (*) de MM. **Jean Lematre** et **Hassan Moulki**, présentée par M. Henri Normant.

La filipine, pentaène antifongique neutre, en solution, présente un dichroïsme circulaire (D.C.) très variable suivant les milieux dans lesquels la substance est étudiée. La phase aqueuse concentrée et fraîchement préparée conduit aux valeurs les plus élevées du D.C. Corrélativement, l'absorption est minimale et les sommets à 292 et 305 nm sont les plus importants. Par dilution, le dichroïsme, entre 305 et 283 nm ($\Delta\varepsilon = 700$ pour $4{,}6.10^{-4}$M, $\Delta\varepsilon = 4$ pour $2{,}3.10^{-6}$M), diminue pendant que l'absorption isotrope augmente. L'addition de cholestérol ou de membranes érythrocytaires diminue le couplet centré à 293 nm et exalte sensiblement les petits maximums négatifs à plus grande longueur d'onde. L'effet des solvants organiques miscibles à l'eau sur les solutions précédentes se caractérise par une transformation qualitative accompagnée d'une importante réduction du D.C., avec augmentation notable de l'absorption. Les phénomènes observés présentent une analogie avec ceux précédemment décrits pour l'amphotéricine B, bien que leur stabilité soit beaucoup moins grande. La dépendance du D.C. en solution aqueuse de la concentration en filipine, suggère l'existence d'aggrégats micellaires organisés labiles. Les résultats décrits confirment que l'effet antibiotique est lié à un état conformationnel particulier de la filipine obtenu seulement en phase aqueuse.

Un précédent travail sur l'amphotéricine B en phase aqueuse nous avait permis de constater des phénomènes inattendus en dichroïsme circulaire (D.C.). Les caractéristiques de ces variations laissaient supposer une relation avec l'activité antibiotique ([1]). Afin de préciser la signification de tels changements, nous avons entrepris une étude parallèle sur un polyène antifongique neutre : la filipine, macrolide polyénique dont le chromophore possède cinq doubles liaisons conjuguées. A la différence de l'amphotéricine B, dotée de substituants mycosamine et carboxyle dont l'interaction en milieu proche de la neutralité est susceptible d'apporter une contrainte stérique importante sur la chaîne des doubles liaisons et de stabiliser ainsi certaines conformations, la filipine, dépourvue de tels substituants, est à même, par les différences de comportement que laisse prévoir sa composition, de permettre une meilleure compréhension de l'origine des variations des propriétés optiques. L'échantillon sur lequel nous avons travaillé est à 66 % (Réf. U. 5956-8393 DEG-11-8), il nous a été fourni gracieusement par le Dr Whitfield) [([2]), ([3])]. Comme dans le cas de l'amphotéricine B, les modifications spectrales caractéristiques peuvent se répartir en deux classes :

— celles provoquées par addition de stérols membranaires;
— celles obtenues par addition de solvants organiques.

OH OH OH OH OH OH
CH_3 O O HO FILIPINE
H_3C H OH CH_3 OH

En phase aqueuse , le D.C. de la filipine est intense. La structure spectrale des solutions fraîches et concentrées est dominée par la présence d'un couplet biphasique presque symétrique $\lambda_0 = 293$ nm, $\Delta\varepsilon_{305} = +190$, $\Delta\varepsilon_{283} = -195$ pour $C = 2{,}3.10^{-4}$ M. La valeur du λ_0 est très proche de celle du maximum d'absorption à cette concentration (*fig.* 1).

Parmi les caractéristiques les plus remarquables de ces solutions, nous observons :

— une décroissance presque exponentielle du couplet par dilution. Celui-ci passe en valeur absolue de $\Delta\varepsilon = 700 \pm 20$ à la concentration de $4,6.10^{-4}$M, à la valeur $\Delta\varepsilon = 4 \pm 2$ à la concentration de $2,3.10^{-6}$ M;

— une très grande sensibilité aux solvants organiques miscibles à l'eau : l'addition de 2 % d'éthanol à une solution 10^{-5} M diminue le dichroïsme de 50 % entre 283 et 305 nm;

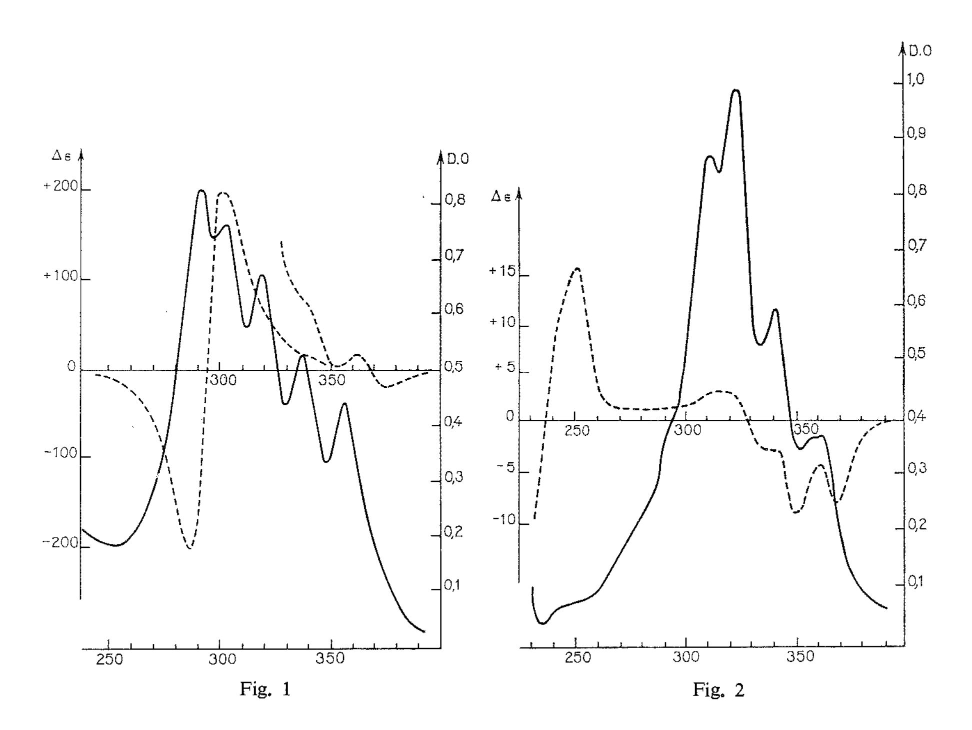


Fig. 1. — Filipine en phase aqueuse C = $2,3.10^{-4}$ M (cuve 1 m/m).
------ dichroïsme; ——— absorption.

Fig. 2. — Filipine en phase aqueuse C = $4,6.10^{-5}$ M (cuve 1 cm) en présence de membranes d'érythrocytes.
Tampon tris 10 m OsM; ------ dichroïsme; ——— absorption.

— une rapide décroissance du couplet sous l'influence de l'irradiation aux longueurs d'onde proches du maximum d'absorption. Par irradiation continue à 285 nm de la cuve d'examen, le D.C. de la solution $9,2.10^{-6}$ M diminue des 2/3 en 15 mn.

Effet des stérols et des membranes d'érythrocytes (6). — L'addition de cholestérol en solution éthanolique 10^{-2}M provoque d'importants changements. Il s'ensuit une importante diminution du couplet centré à 293 nm et, simultanément, une exaltation des sommets négatifs à plus grande longueur d'onde. Les membranes d'érythrocytes conduisent à des changements encore plus prononcés, le couplet disparaît complètement et les vagues négatives sont un peu plus importantes. (*fig.* 2).

EFFET DE L'ÉTHANOL. — Comme pour l'amphotéricine B, l'addition d'un même volume d'éthanol aux solutions aqueuses de filipine, avec ou sans cholestérol, produit un changement radical du D.C. et de l'absorption. Le couplet disparaît et il apparaît un spectre qualitativement différent, beaucoup moins intense et dont les sommets négatifs correspondent aux sommets d'absorption. Dans ces conditions, les solutions obéissent à la loi de Beer-Lambert ([8]), et toute affinité mesurable pour les stérols disparaît. (*fig.* 3).

La forme et l'intensité du dichroïsme circulaire de la filipine, ainsi que la relative symétrie des spectres par rapport à ceux de l'amphotéricine B en phase aqueuse et en milieu hydroalcoolique ([1]), aux longueurs d'onde près, impliquent des analogies de comportement.

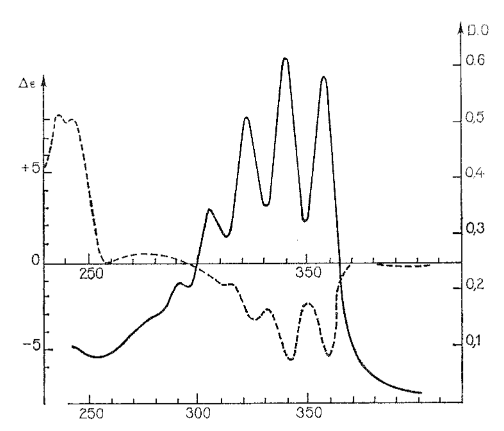


Fig. 3. — Filipine en phase hydroalcoolique V/V, C = 10^{-4} M (cuve 1 m/m) avec ou sans cholestérol. ------ dichroïsme; ——— absorption.

ment. Toutefois, à la différence des solutions aqueuses colloïdales d'amphotéricine B précédemment étudiées, le D.C. de la filipine est beaucoup moins stable. Ces résultats permettent de suggérer que l'arrangement multi-moléculaire des aggrégats micellaires de l'antifongique en phase aqueuse est stéréorégulé [([4]), ([5])], mais instable. Ils confirment donc que le mode d'action des antifongiques est lié à un état conformationnel particulier [([2]), ([13])]. Les molécules se trouveraient dans une disposition spatiale telle que leurs chromophores soient suffisamment proches pour que leurs transitions soient couplées et que l'excitation qui affecte l'une se répercute de proche en proche sur les suivantes [([7]), ([8])]. D'ailleurs la filipine a été décrite comme structuralement analogue à un arc tendu dont la chaîne polyénique serait la corde ([9]). Ainsi, les phénomènes d'absorption variable pourraient-ils s'interpréter à la fois en termes de tensions variables appliquées au chromophore et en termes de variations du degré d'aggrégation des molécules de la filipine dont les phases aqueuses sont depuis longtemps décrites comme micellaires [([10]), ([11]), ([12])].

(*) Séance du 8 mars 1976.

([1]) J. LEMATRE et H. MOULKI, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 481; J. LEMATRE, H. MOULKI et M. PIERFITTE, *Xe Meeting F.E.B.S.*, Paris, 1975, n° 1638; P. M. BAYLEY, *Progress in Biophys.*, 27, 1973, p. 1-76.

([2]) G. B. WHITFIELD, T. D. BROCK, A. AMMANN, D. GOTTLIEB et H. E. CARTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4799-4801; A. W. NORMAN. R. A. DEMEL, B. DE HRUYFF et L. L. M. VAN DEENEN, *J. Biol.*

Chem., 247, 1972, p. 1918-1929. C. CRIFO, R. STROM, A. SCIOSCIA SANTORD et B. MONDOVI, *F.E.B.S. Letters*, 17, 1971, p. 121-126.

(3) B. DE KRUYFF, W. J. GERRITSEN, A. OERLEMANS, R. A. DEMEL et L. L. M. VAN DEENEN, *Biochem. Biophys. Acta*, 339, 1974, p. 30-43; R. A. DEMEL, F. J. L. COMBAG, L. L. M. VAN DEENEN et S. C. KINSKY, *Biochem. Biophys. Acta*, 150, 1969, p. 1-14.

(4) S. C. KINSKY, R. A. DEMEL et L. L. M. VAN DEENEEN, *Biochem. Biophys. Acta*, 135, 1967, 835-843.

(5) B. DE KRUYFF et R. A. DEMEL, *Biochem. Biophys. Acta*, 339, 1974, p. 57-70.

(6) J. T. DODGE, C. MITCHELL et R. HANAMANDS, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 1963, p. 119. S. C. KINSKY, S. A. LUSE, D. ZOPF, L. L. M. VAN DEENEN et J. HAXBY, *Biochem. Biophys. Acta*, 135, 1967, p. 844-861.

(7) N. HARADA et K. NAKANISHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3989-3991.

(8) M. KASHA, *Radiation Research*, 20, 1963, p. 55-70.

(9) M. L. DHAR, V. TAHLLER et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 842-863.

(10) L. ZEICHMESTER, *Cis Trans Isomeric Carotenoids*, Springer Verlag, Wien, 1962.

(11) R. A. DEMEL, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 2749.

(12) C. HONDA et H. HADA, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 177-180; J. K. MAURUS et G. R. BIRD, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 2982.

(13) F. SCHROEDER, J. F. HOLLAND et L. L. BIEBER, *Biochemistry*, II, 1972, p. 3105-3111.

Faculté de Pharmacie,
Laboratoire de Chimie biologique.
5, rue Albert-Lebrun,
54001 Nancy Cedex
et
Laboratoire de Dichroïsme circulaire,
Institut des Sciences de l'Ingénieur,
parc Robert-Bentz,
54500 Vandœuvre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence d'un mécanisme* S_N2 *sur une paire d'ions dans la solvolyse du tosylate de benzyle.* Note (*) de M. **Jean Delhoste**, transmise par M. Max Mousseron.

Cette réaction n'est pas influencée par les variations de force ionique du milieu. En présence d'ion azoture les lois régissant la vitesse et les produits sont les mêmes. Un effet d'ion commun faible mais net impose l'existence d'un intermédiaire qui ne peut être qu'une paire d'ions intimes.

Dans le cadre de leurs travaux sur « l'unification des mécanismes S_N1 et S_N2 », Sneen et coll. [1] ont introduit un nouveau type de mécanisme S_N2, à savoir une attaque nucléophile sur une paire d'ions intimes plus rapidement formée; ces auteurs ont même nié l'existence du mécanisme S_N2 classique communément admis. Leurs conclusions reposent

TABLEAU

Effet de sel sur les vitesses et sur les produits

10^3 $[NaClO_4]$ (mole/l)	10^4 k (s^{-1}) ([c])	10^3 $[NaN_3]$ (mole/l)	10^4 k (s^{-1}) ([c])	10^3 [NaOTs] (mole/l) ([d])	10^4 k (s^{-1}) ([c])	10^3 $[NaN_3]$ (mole/l) ([e])	RN_3 (%) ([a])	([b])
0	3,07 ([7])	0	3,07	0	3,07	2,46	20	
3,68	3,08	2,04	4,02	8,94	3,05	3,04	25	26
5,74	3,07	2,70	4,19	99	2,93	5,06	39	40
7,24	3,18	4,03	4,82	123	2,73	7,00	46	49
33,0	3,14	4,69	5,26	157	2,65	9,04	53	54
157	3,13	6,04	5,73	157	2,7	12,22	58	62
		6,70	6,11					
		8,88	6,97					

([a]) Par RMN; ([b]) par alcalimétrie; ([c]) à 25°C; ([d]) NaOTs, tosylate de sodium; ([e]) à l'ambiante.

sur les inversions totales de configuration observées dans les réactions envisagées ainsi que sur la nature et les proportions des produits qui en sont issus. Dans ces cas, l'influence des nucléophiles ajoutés dans le milieu réactionnel doit être corrigée de l'effet de force ionique qu'ils entraînent (effets de sel primaire et secondaire). De très grandes critiques ont été apportées à cette estimation [([2]) à ([5])]. Aussi, les conclusions de Sneen restent elles encore sujettes à caution. Est avancée ici une preuve de la réalité du mécanisme qu'il a proposé.

Dans les conditions exactes du travail présenté ici (éthanol 80 % aqueux en volume -25°C), Streitwieser et Wolfe ont montré que la solvolyse du tosylate de benzyle α monodeutérié et optiquement actif conduisait à des produits totalement inversés ([6]). La réaction s'effectue donc soit par une réaction S_N2 classique, soit par une attaque nucléophile sur une paire d'ions intimes qui conserve la configuration du produit de départ.

Dans le tableau est rassemblée une série de résultats expérimentaux dans ce domaine. A chacun de sels correspondent des effets bien particuliers. La réaction est tout d'abord

tout à fait insensible à l'adjonction d'ion perchlorate. En d'autres termes, elle n'est pas affectée par des variations de la force ionique du milieu. Aussi les effets de sel apportés par les ions azoture ou tosylate ne sont imputables qu'à leurs seules nucléophilies.

L'ion azoture a, par contre, une très grande influence sur la vitesse. La constante de vitesse est de plus une fonction linéaire de la concentration en ce sel. Il est clair que ce nucléophile agit dans l'étape déterminant la vitesse. Son influence est repérée par le terme b (égal à 144) de la loi de Winstein $k = k_o (1 + b\,[\text{sel}])$.

Le rapport % RN_3/% ROS (azoture de benzyle et produits de solvolyse) est une fonction linéaire de la concentration en azoture de sodium; la pente de cette droite (m^o) prend la valeur 130.

Vu les précisions relatives des dosages des produits, les deux valeurs déterminées pour b et m^o peuvent être estimées les mêmes; elles sont toutes deux la mesure du rapport k_n/k_s (constantes de vitesse relatives à l'obtention d'azoture de benzyle et de produits de solvolyse respectivement). On peut donc en conclure que l'étape qui conditionne la vitesse est celle qui amène aux produits. Seuls deux mécanismes peuvent répondre à ce qui précède : un mécanisme S_N2 classique et un mécanisme S_N2 sur une paire d'ions intimes rapidement formés.

L'ambiguïté est levée grâce aux effets de sel manifestés par le tosylate de sodium. Cet effet de sel négatif ($b = -0,81$) est faible mais net. Un effet de force ionique ne peut en être la cause (il est quasi nul pour le perchlorate de sodium et le supposer négatif est à contre courant de ce qui est déjà connu).

Cet effet de sel négatif ne peut être attribué qu'à l'action nucléophile de l'ion tosylate sur un intermédiaire. Des deux mécanismes possibles, seul celui *via* une paire d'ions intimes possède cet intermédiaire.

Cette conclusion va à l'encontre des idées reçues sur la cause de l'effet de masse dû aux ions communs : cet effet est sensé être la preuve de la présence d'un carbocation libre. Il n'existe néanmoins aucune raison autre qu'historique de réserver ce phénomène aux seuls intermédiaires cationiques libres. Des réactions nucléophiles sur des ions intimes sont d'ailleurs connues ([8]) de même que les propriétés nucléophiles de l'ion tosylate [([9]), ([10])].

Il était néanmoins nécessaire d'apporter un autre type de preuve de la réalité de cette attaque nucléophile d'un sulfonate. Dans les conditions cinétiques, en présence de paraméthoxybenzènesulfonate de sodium, du tosylate de benzyle a été engagé dans une solvolyse, le paraméthoxybenzènesulfonate de benzyle réagit plus lentement que le tosylate de benzyle ([7]). Après une ou deux demi-vies, la réaction a été interrompue par extraction. Les spectres de RMN de ces extraits montrent *sans la moindre ambiguïté* la présence de paraméthoxybenzènesulfonate de benzyle parmi les autres composés attendus. Une réaction nucléophile a donc bien eu lieu.

Ceci joint à l'effet d'ion commun induit par le tosylate de sodium est la preuve de la réalité du mécanisme S_N2 sur une paire d'ions intimes. Par contre, la généralité d'un tel mécanisme (allant jusqu'à la négation d'un mécanisme S_N2 classique) est encore loin d'être démontrée. Un travail est actuellement en cours pour amener d'autres types de preuves.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) R. A. Sneen, *Accounts Chem. Res.*, 6, 1973, p. 46.
(2) Références citées dans (1).
(3) G. A. Gregoriou, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 233.
(4) P. J. Dais et G. A. Gregoriou, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 3827.
(5) D. J. Maclennan, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1974, p. 481.
(6) A. Streitwieser et J. R. Wolfe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4919.
(7) J. Delhoste, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 133.
(8) V, J. Shiner, W. Dowd. R. D. Fisher, S. R. Hartshorn, M. A. Kessick, L. Milakofsky et M. W. Rapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4838.
(9) G. Kohnstam, A. Queen et T. Ribar, *Chem. and Ind.*, 1962, p. 1287.
(10) A. Streitwieser et T. D. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3686.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université des Sciences et Techniques,
34060 *Montpellier Cedex.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 282

MARS-AVRIL **1976**

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

Chimie physique

Chimie de coordination

Chimie théorique

Chimie quantique

Chimie générale

Chimie structurale

Chimie analytique

Chimie minérale

Chimie organique

Chimie appliquée

II. — AUTEURS

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enregistrement du spectre Raman spontané en quelques picosecondes au moyen du spectromètre Raman multicanal.* Note (*) de MM. **Michel Bridoux**, **André Deffontaine** et **Claude Reiss**, présentée par M. Jean Lecomte.

La spectrométrie Raman laser multicanale utilisant des récepteurs photo-électriques d'images permet l'enregistrement simultané de tous les éléments d'un spectre Raman excité par une unique impulsion laser de durée égale à quelques picosecondes.

Les lasers fonctionnant en régime pulsé, dont les perfectionnements ne cessent de se développer, sont encore peu utilisés en spectrométrie Raman. La raison en est que ces lasers se prêtent assez mal à l'enregistrement des spectres Raman avec les techniques conventionnelles de spectrométrie monocanale utilisées dans la plupart des laboratoires. En effet, ces techniques ne permettent que l'enregistrement successif des différents éléments spectraux et le spectre complet ne peut être obtenu que point par point, ce qui oblige à exciter l'échantillon par un nombre d'impulsions laser égal au nombre d'éléments spectraux à analyser. Cette méthode d'analyse du spectre présente des inconvénients majeurs : le spectre Raman est reconstitué au moyen d'une succession d'impulsions lumineuses dont l'intensité fluctue; les avantages que le physicochimiste peut attendre de l'excitation de l'échantillon par une impulsion de courte durée (résolution temporelle, séparation de l'effet Raman de la fluorescence) ne sont pas mis à profit, sauf dans des cas exceptionnels ([1]).

Les spectromètres Raman multicanaux, que nous développons dans notre laboratoire depuis plusieurs années [([2]) à ([5])], pour des études de phénomènes à évolution rapide, permettent actuellement d'enregistrer simultanément un grand nombre d'éléments spectraux. Nous avons, grâce à ces instruments, pu observer le spectre Raman, excité par une unique impulsion lumineuse, de durée égale à quelques picosecondes, fournie par un laser en impulsions à modes bloqués.

L'étude du spectre Raman spontané constitue une méthode de choix pour l'analyse des réactions chimiques ultra-rapides, des processus de décomposition thermique ou photochimique, des états excités et des radicaux libres.

I. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL (*fig.* 1). — 1° *La source excitatrice.* — L'impulsion lumineuse d'excitation est fournie par un laser Yag de marque « Quantel », déclenché par un colorant organique qui assure le couplage des modes de la cavité. Un système électrooptique permet d'isoler une impulsion laser de durée 25 ps. Après amplification et multiplication de fréquence, une impulsion lumineuse de longueur d'onde 530 nm et d'énergie pouvant atteindre 400 mJ est focalisé dans un échantillon liquide ou gazeux.

2° *Le spectromètre multicanal.* — La lumière diffusée par l'échantillon dans une direction perpendiculaire à la direction d'excitation est projetée sur la fente d'entrée d'un spectro-

graphe à deux étages, ouvert à F/4, comportant deux réseaux holographiques de marque « Jobin et Yvon ». La dispersion linéaire de l'appareil est de l'ordre de 80 cm^{-1}/mm au voisinage de la radiation 530 nm.

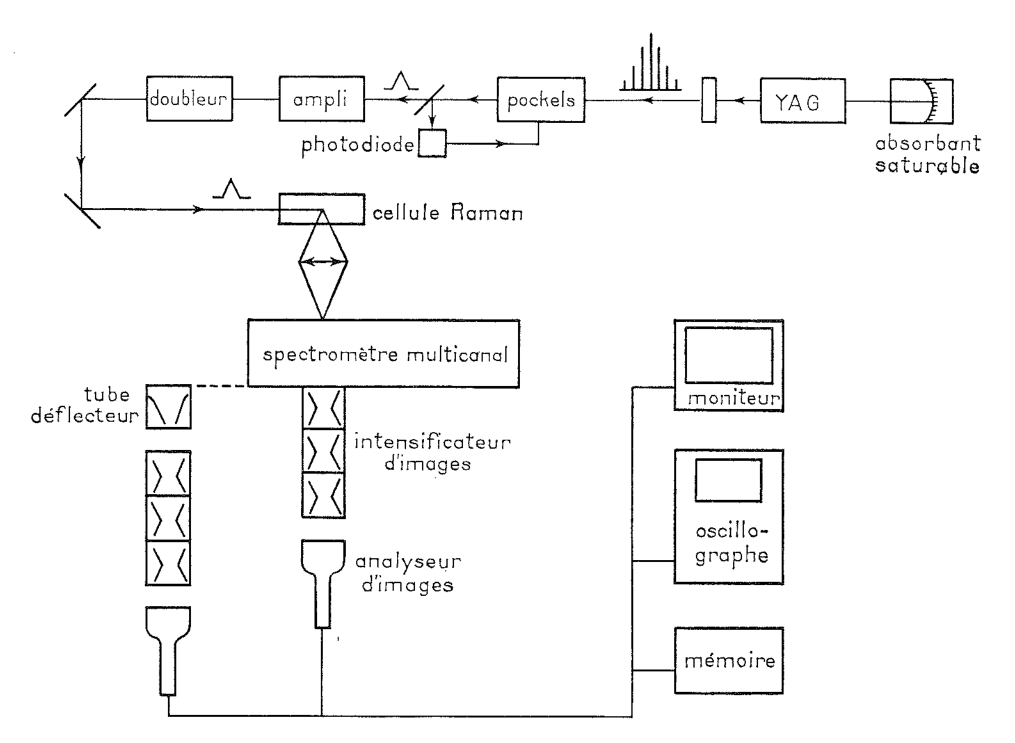


Fig. 1. — Dispositif expérimental de spectrométrie Raman multicanale ultra-rapide.

Le premier étage du spectrographe joue le rôle de filtre optique en éliminant la radiation excitatrice diffusée sans changement de longueur d'onde et en isolant la bande spectrale à analyser. Cette bande spectrale est dispersée par le second étage et focalisée sur le récepteur photoélectrique d'images.

3° *Récepteur photoélectrique et analyseur de spectres.* — Le spectre Raman diffusé pendant 25 ps ne peut être mis en mémoire sur une plaque photographique étant donné la faible intensité des raies Raman. La bande spectrale choisie, de largeur égale à environ 1 200 cm^{-1}, est projetée sur la photocathode d'un tube intensificateur d'images à trois étages « R.C.A. 4549 » possédant un grain photonique de l'ordre de 10^4 à 10^5.

Une image spectrale, de densité photonique beaucoup plus élevée que l'image spectrale initiale, est produite au niveau de l'écran fluorescent du tube. Cette nouvelle image spectrale est focalisée sur la photocathode d'un tube analyseur de télévision pour bas niveau lumineux (« Vidicon S.E.C. Westinghouse »). L'image finale est mise en mémoire dans la cible du tube analyseur sous la forme d'une image électronique. L'opération de lecture de la cible par un pinceau d'électrons lents permet de restituer le spectre sur l'écran d'un

moniteur de télévision. Il est plus commode de visualiser le spectre sur l'écran d'un oscilloscope, de façon telle que l'axe des abscisses représente les fréquences, l'axe des ordonnées, l'intensité des raies spectrales. Les informations spectrales peuvent également être transférées dans une mémoire auxiliaire pour traitement ultérieur.

II. Application a l'enregistrement du spectre Raman spontané excité par une impulsion du laser. — La figure 2 représente l'enregistrement du spectre Raman spontané du cyclohexane à l'état liquide excité par une seule impulsion laser de longueur d'onde 530 nm et de durée 25 ps. Les domaines spectraux 600-1 800 et 2 700-3 100 cm^{-1} sont présentés séparément.

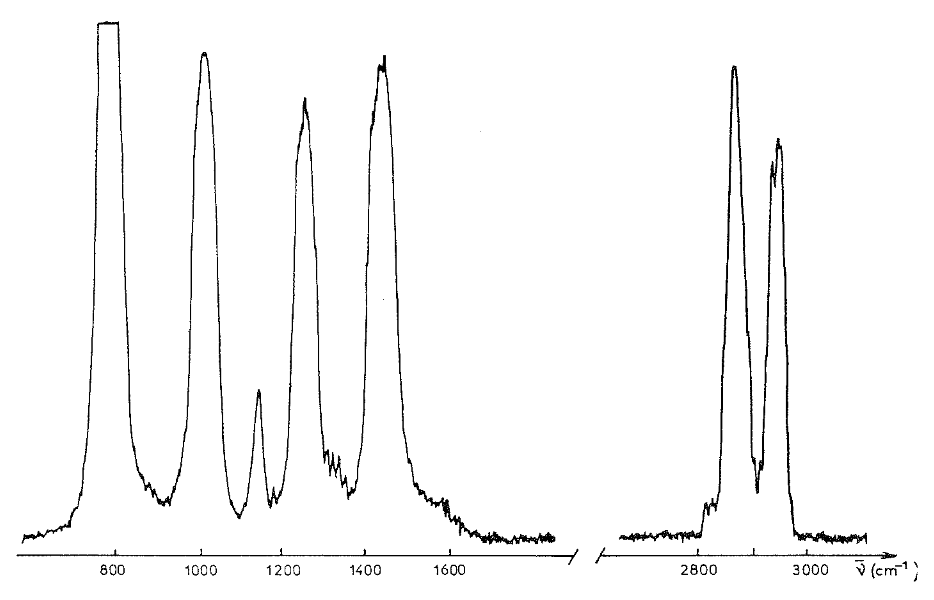


Fig. 2. — Spectre Raman du cyclohexane.
(une seule impulsion laser d'excitation de durée 25 ps).

L'énergie de l'impulsion laser est estimée à 100 µJ. Afin d'éviter de produire des effets non linéaires, la focalisation du faisceau laser dans l'échantillon est effectuée par une lentille de grande longueur focale, de façon à ce que le diamètre du faisceau laser dans l'échantillon soit de l'ordre du dixième de millimètre.

Le spectre est analysé en temps réel en mettant simultanément en œuvre les opérations d'excitation de l'échantillon, de mémorisation du spectre dans la cible du tube analyseur. La lecteure de la cible est ensuite effectuée en 20 ms.

Nos travaux, limités actuellement à l'excitation d'échantillons liquides, sont très encourageants puisqu'ils montrent qu'il est possible d'obtenir le spectre de diffusion Raman spontané en quelques picosecondes.

L'utilisation de tubes intensificateurs d'images à gain photonique plus élevé devrait permettre d'augmenter la détectivité du spectomètre multicanal et d'étendre cette technique à l'étude des mélanges à l'état liquide et des phases gazeuses.

L'utilisation d'un étage déflecteur fonctionnant suivant le principe de la caméra à balayage de fente (*fig.* 1), placé devant le tube intensificateur d'images est actuellement à l'étude. Cet étage, dont la fonction peut être de défléchir très rapidement l'image spectrale pendant la durée de l'impulsion d'excitation, devrait permettre dans les limites actuelles de cette technique d'analyser le spectre Raman avec une résolution temporelle de l'ordre de 5 ps.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) A. Laubereau, D. van der Linde et W. Kaiser, *Phys. Rev. Letters*, 28, n° 18, 1972, p. 1162.
(2) M. Bridoux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5620.
(3) M. Delhaye et M. Bridoux, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2079.
(4) M. Bridoux et M. Delhaye, *Nouv. Rev. Opt. Appl.*, 1, 1970, p. 23.
(5) M. Delhaye, in *Lasers in Physical Chemistry and Biophysics*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, p. 213.

M. B. et A. D. :
Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman du C.N.R.S.
(Section de Lille),
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq;*

Cl. R. :
Laboratoire de Biologie submoléculaire,
Institut du Radium,
15, *rue Georges-Clemenceau*,
91405 *Orsay*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'un phénomène de pulsations verticales d'une goutte d'huile placée dans un espace capillaire avec gradient thermique.* Note (*) de

MM. **Jacques Chappuis**, **Jean-Michel Martin** et **Jean-Marie Georges**, présentée par M. Georges Champetier.

Une goutte d'huile est placée dans l'espace capillaire que constitue une plaque horizontale en contact avec l'extrémité hémisphérique d'un cylindre vertical. Lorsque la plaque seule est chauffée, des pulsations verticales de la goutte s'établissent d'elles-mêmes, et leur fréquence croît avec la température. Des éléments d'interprétation sont proposés.

1. Introduction. — Le phénomène de pulsations de la goutte d'huile a été mis en évidence au cours de manipulations effectuées à l'aide d'un tribomètre, et destinées à éprouver les propriétés anti-usure de quelques huiles commerciales. Par la suite nous avons pu obtenir ce même phénomène dans les conditions expérimentales beaucoup plus simples décrites ci-dessous.

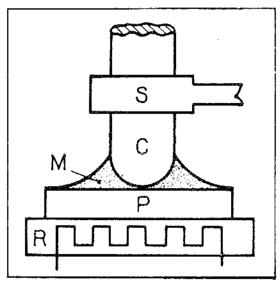


Fig. 1

2. Appareillage et mode opératoire. — Un cylindre à extrémité hémisphérique (C), maintenu par un support (S), est disposé verticalement en contact avec une plaque horizontale (P) (*fig.* 1). Une résistance chauffante (R) permet de chauffer la plaque dans la plage de température 20-400°C. Quelques gouttes d'huile sont disposées sur la plaque et se rassemblent dans l'espace capillaire que constitue la zone de contact. L'huile forme alors un ménisque M.

La manipulation consiste tout simplement à réaliser une montée en température de la plaque et à observer le ménisque. Remarquons dès maintenant que, dans un tel dispositif, il existe un gradient de température entre la plaque et le cylindre.

3. Échantillons utilisés. — En ce qui concerne le cylindre (C) nous avons utilisé :

— soit un cylindre en cuivre de 15 mm de diamètre, dont une extrémité est formée par une demi-sphère de même diamètre;

— soit des aiguilles de roulement en acier 100C6 trempé. Ces aiguilles dont une coupe longitudinale est représentée sur la figure 2, sont des cylindres de 6 mm de diamètre, terminés par des parties de forme arrondie. Le rayon de courbure aux deux extrémités de l'aiguille est égal à 6 mm.

En ce qui concerne les plaquettes nous avons utilisé des parallélépipèdes rectangles de dimensions 30 mm × 20 mm × 10 mm en acier 100C6, acier doux, bronze ou fonte grise à graphite lamellaire.

L'état de surface des échantillons est celui obtenu après un polissage au lait d'alumine de granulométrie 0,5 μm.

Nous avons éprouvé un grand nombre d'huiles moteur commerciales de différentes marques et de différentes qualités.

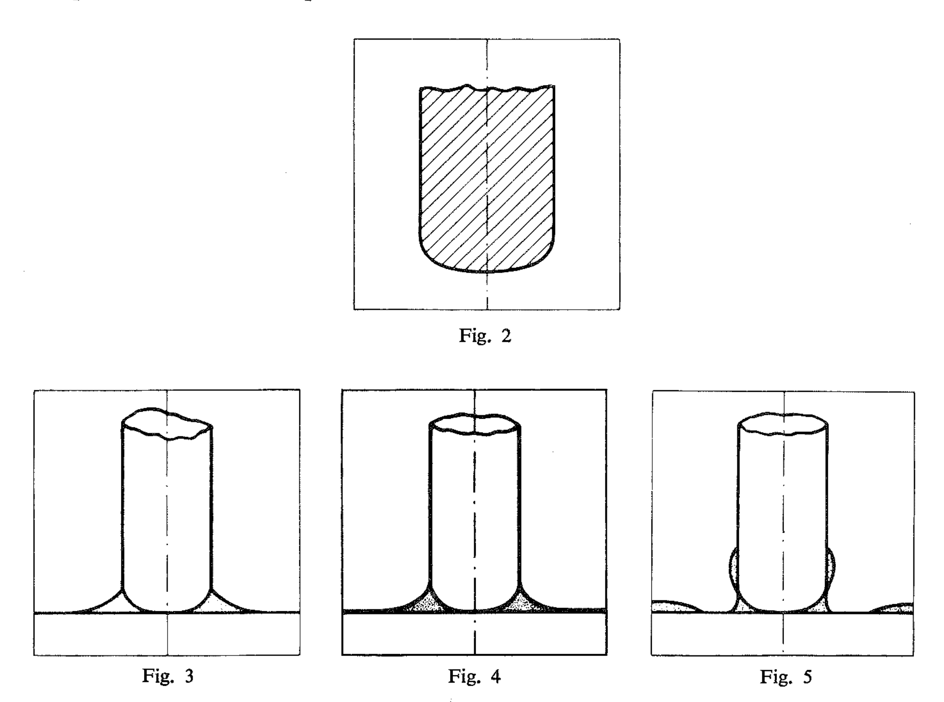


Fig. 2

Fig. 3 Fig. 4 Fig. 5

4. OBSERVATIONS DU MÉNISQUE CONSTITUÉ PAR L'HUILE. — Remarquons immédiatement que toutes les observations décrites ci-dessous ont été obtenues dans toutes les manipulations, quels que soient les échantillons ou l'huile utilisée.

Signalons d'autre part que les températures notées ci-dessous sont mesurées à la surface de la plaque et n'ont qu'une valeur indicative. En effet des différences de 20 à 30°C peuvent intervenir d'un essai à l'autre.

A température ambiante (fig. 3). — L'huile a une configuration de ménisque à axe de symétrie vertical, se raccordant avec des angles non nuls sur la plaque et le cylindre.

Dans la zone de températures 20-150°C (fig. 4). — L'huile s'étale et mouille progressivement toute la plaque. L'angle de raccordement de l'huile sur le cylindre devient nul.

Dans la plage de températures 150-280°C. — On observe deux phénomènes nouveaux :

— d'une part, à la surface de la plaque, le film d'huile devient extrêmement mince sur une couronne circulaire entourant la zone de contact. Cette couronne a une largeur de 5 à 10 mm et sépare en deux parties la quantité d'huile initialement déposée.

A l'extérieur de la couronne, l'huile recouvre toute la plaque d'une couche d'épaisseur finie. A l'intérieur de la couronne un volume fini d'huile se trouve dans l'espace capillaire cylindre-plaque, et son angle de raccordement θ à la plaque (recouverte du film très mince) augmente continuellement jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de $\theta = 75°$;

— d'autre part une partie de l'huile située dans l'espace capillaire remonte sur le cylindre jusqu'à une hauteur de 6 à 8 mm au-dessus de la plaque et forme ainsi une gaine d'huile autour du cylindre.

La figure 5 représente le profil du ménisque à ce stade de la manipulation.

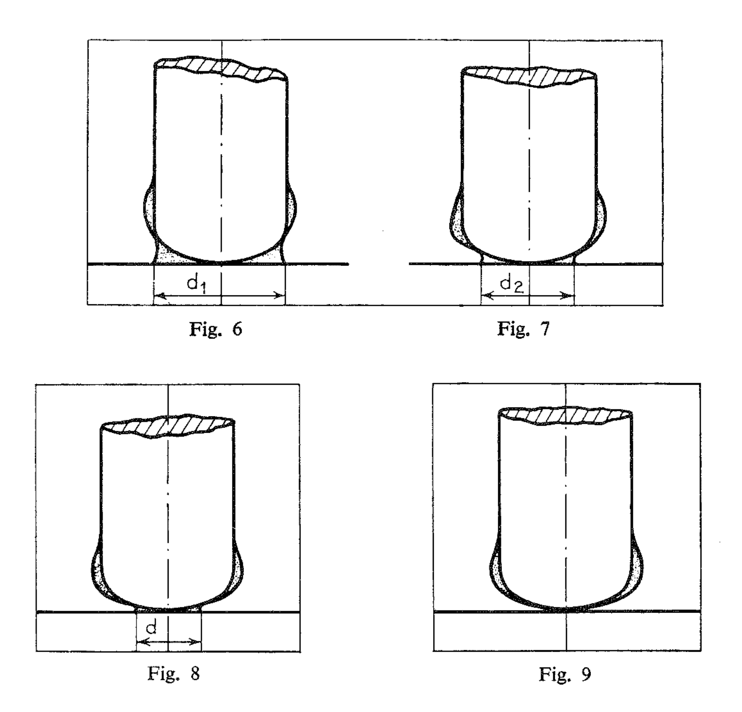


Fig. 6 Fig. 7

Fig. 8 Fig. 9

Dans la plage de températures 280-360°C. — On observe le phénomène de pulsations. Le ménisque situé dans l'espace capillaire se met à osciller entre les deux positions extrêmes représentées sur les figures 6 et 7.

L'huile est en contact avec la plaque sur un cercle de diamètre d. C'est le diamètre de ce cercle qui accuse les plus grandes variations au cours du phénomène de pulsations. Il varie entre les valeurs extrêmes d_1 et d_2, des figures 6 et 7.

La fréquence des pulsations lors de l'apparition du phénomène est de l'ordre de 0,5 à 1 Hz et, par la suite, cette fréquence est multipliée par un facteur de l'ordre de 2 au cours de chaque augmentation de température de 10°C. D'autre part, lorsque la température augmente, d_1 et d_2 diminuent : la surface moyenne de l'huile en contact avec la plaque diminue.

Aux alentours de 350°C les pulsations ont une fréquence très élevée.

La figure 8 qui représente une des positions extrêmes du ménisque donne un ordre d'idée des dimensions atteintes par d_1 et d_2.

Au-dessus de 360°C. — La figure 9 représente la nouvelle conformation du ménisque. A cette température il semble qu'il n'y ait plus aucune pulsation.

5. ÉLÉMENTS D'INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS. — Étant actuellement dans l'impossibilité de donner une explication complète et rationnelle des phénomènes observés, nous nous limiterons à donner quelques éléments qui, à notre avis, doivent intervenir dans leur interprétation.

— La loi de Laplace et la relation fondamentale de la dynamique permettent, à elles seules, d'expliquer la configuration des ménisques à axe de symétrie vertical des figures 3 et 4 ([1]).

— La diminution des angles de raccordement du ménisque entre les figures 3 et 4 peut s'expliquer par la diminution de la tension superficielle de l'huile due à l'augmentation de la température.

— Les phénomènes qui ont conduit au profil de la figure 5 sont probablement liés aux gradients de température importants, dont notre système est le siège; (l'élévation de la température du cylindre est environ trois fois plus petite que l'élévation de la température de la plaque). Deryaguin a en effet montré [([2]), ([3])] que dans le cas d'un film de liquide déposé sur une surface plane, un gradient de température provoque deux types d'écoulements : d'une part un flux thermo-osmotique localisé dans une couche extrêmement mince au voisinage du solide et provoquant l'écoulement du liquide vers les parties les plus chaudes, d'autre part un mouvement thermocapillaire intéressant toute l'épaisseur du film liquide et provoquant son écoulement vers les parties les plus froides.

— Un élément supplémentaire important doit être signalé pour l'interprétation du phénomène de pulsations (*fig.* 6 et 7) : rappelons que nous avons effectué des mesures de coefficients de frottement entre le cylindre et la plaque au cours de certaines expériences; c'est au moment où se produisent les pulsations que l'on enregistre les plus basses valeurs du coefficient de frottement. Nous attribuons ce fait à la formation, à cette température, d'un film de molécules polaires fortement adsorbées à la surface de la plaque, dans la zone recouverte par l'huile. Ce film justifierait alors les valeurs élevées des angles de raccordement du ménisque sur la surface de la plaque.

Nous pensons que les pulsations résultent des phénomènes d'adsorption-désorption des additifs de l'huile, dans la zone de la surface de la plaque alternativement recouverte et découverte par l'huile.

(*) Séance du 23 février 1976.

([1]) J. F. PADDAY, *Surface Tension I*, dans *Surface and Colloid Science*, ed. E. MATIJEVIC, Wiley Interscience, I, 1969.

([2]) B. V. DERYAGUIN et G. P. SIDORENKOV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 32, 1941, p. 622.

([3]) V. V. KARASEV, B. V. DERYAGUIN et E. N. KHROMOVA, *Research in Surface Forces*, Ed. B. V. DERYAGUIN, *Consultant Bureau*, New York, II, 1966, p. 153.

Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Ecully.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la stœchiométrie et les variations des propriétés électriques des sulfures* Ce_2S_3, Pr_2S_3, Nd_2S_3 et Sm_2S_3 *en fonction de la pression de soufre à haute température.* Note (*) de Mmes **Hélène Breuil**, **Nicole Dherbomez** et M. **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés électriques des sulfures Ce_2S_3, Pr_2S_3, Nd_2S_3 et Sm_2S_3, composés pratiquement stœchiométriques, de conduction mixte, ionique et électronique de type *n*, évoluent régulièrement en fonction du numéro atomique du métal.

Nous avons étudié les variations de la stœchiométrie et des propriétés électriques (résistance, effet Seebeck) des sulfures Ce_2S_3, Pr_2S_3, Nd_2S_3 et Sm_2S_3 en fonction de la pression de soufre d'équilibre ($10^{-9} < P_{S_2} < 10^{-1}$) entre 700 et 1 200°C.

Cette étude a nécessité la mise au point préalable d'une méthode de préparation de sulfures purs et d'un appareillage permettant de suivre les variations isothermes des propriétés électriques en fonction de la pression de soufre.

Ces sulfures sont, en effet, très facilement oxydables à haute température. La préparation de la forme cubique de type γ (1) a été réalisée par sulfuration rapide à 1 300°C d'oxyde pur à 99,9 % dans un courant de H_2S saturé de vapeurs de sulfure de carbone à 0°C. Les échantillons obtenus sont purs sans traces d'oxysulfure ni de carbone.

Au cours des expériences à plus basse température, la forme γ peut se transformer partiellement ou totalement en variétés allotropiques β ou α (1) sans modifications appréciables sur les variations des propriétés électriques qui sont essentiellement fonction de la température et des pressions de soufre.

Dans l'étude des variations isothermes des propriétés électriques, nous avons dû modifier le mode opératoire précédemment utilisé pour des sulfures moins facilement oxydables (2). En effet, il a été nécessaire de purifier les gaz des dernières traces de vapeur d'eau et d'oxygène au niveau du tube laboratoire porté à haute température. Pour cela deux séries d'expériences ont été réalisées :

— *expériences* (*a*). Introduction de sulfure de carbone par saturation des gaz vecteurs H_2S ou H_2 à une température déterminée comprise entre — 80 et 0°C. La pression de soufre résultant de l'équilibre $H_2-H_2S-CS_2$ est difficile à calculer avec précision et le dépôt de carbone qui se produit au cours de mises en équilibre longues (supérieures à 24 h) est gênant. Seule l'allure des variations des propriétés électriques a pu être appréciée dans ce cas;

— *expériences* (*b*). Système de purification par du sulfure d'aluminium solide porté à haute température (3). Les pressions de soufre sont alors réalisées selon les méthodes antérieures (2) (réaction de vapeurs d'eau de pression partielle déterminée sur du sulfure d'aluminium solide à froid). L'enceinte laboratoire consiste en deux tubes d'alumine coaxiaux chauffés par deux fours en série, séparés par un espace froid. Le tube intérieur contient, au niveau du premier four, du sulfure d'aluminium solide porté à 1 000°C (purification du gaz vecteur) tandis que le sulfure de lanthanide, porté entre 700 et 1 200°C dans le second four, est protégé des traces d'oxygène dues à la perméabilité des réfractaires à haute température par circulation dans l'espace annulaire d'un mélange hydrogène-sulfure de carbone.

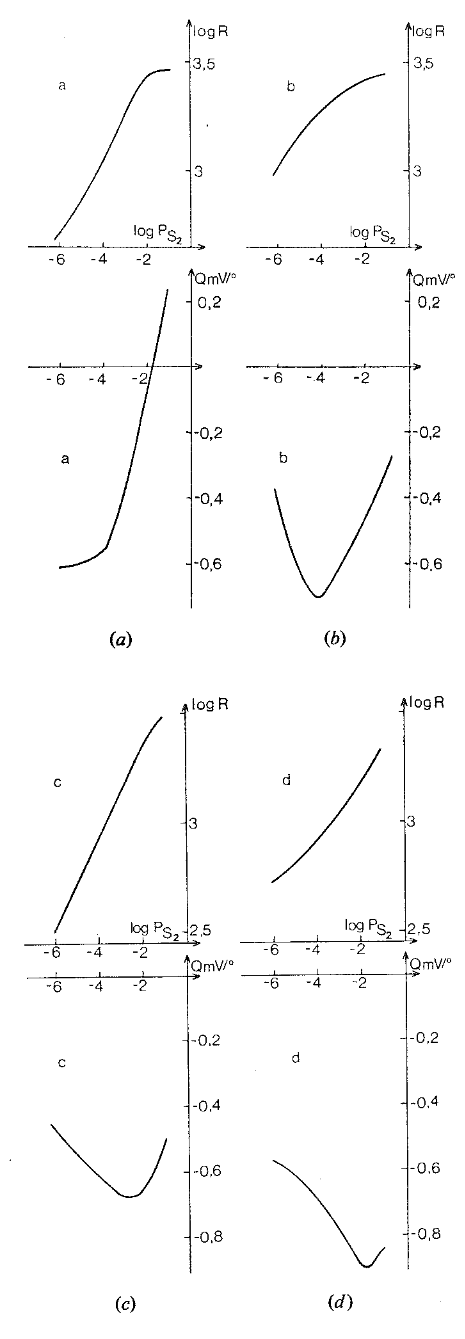


Fig. 1. — Variations de la résistance électrique et du pouvoir thermoélectrique de Ce_2S_3 (*a*), Pr_2S_3(*b*), Nd_2S_3 (*c*) et Sm_2S_3 (*d*), à 1 000°C, en fonction de la pression de soufre (diagramme log R, log P_{S_2} et diagramme Q, en millivolts par degré, log P_{S_2}).

Nous avons vérifié au moyen d'une sonde à sulfure de manganèse [2] que la pression de soufre au niveau de l'échantillon n'est pas perturbée par la présence du sulfure d'aluminium placé dans le premier four.

Dans l'échelle des pressions de soufre étudiées de 10^{-1} à 10^{-9} atm et entre 700 et 1 200°C, la composition des quatre sulfures de cérium, praséodyme, néodyme et samarium reste pratiquement constante et correspond à la formule Ln_2S_3 ; les défauts de structure sont donc inappréciables par gravimétrie isotherme.

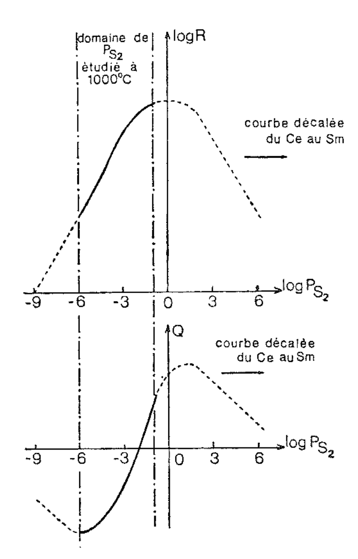


Fig. 2. — Représentation schématique de l'évolution des variations, à 1 000°C, des propriétés électriques des quatre sulfures en fonction de la pression de soufre.

Les propriétés électriques ont été suivies sur des échantillons polycristallins, frittés naturellement par simple action de la température, avec des conducteurs en graphite, et sur des petits barreaux comprimés et frittés reliés par des fils d'or aux appareils de mesures (expériences au-dessous de 1 050°C).

Nous avons vérifié que l'état de frittage de l'échantillon ne modifie pas les courbes de variations des propriétés électriques. Par contre l'influence perturbatrice de très faibles traces d'oxysulfures, résultant d'une purification incomplète des gaz, a été constatée : chaque grain de sulfure de lanthanide doit se recouvrir d'une pellicule très fine d'oxysulfure qui modifie considérablement à la fois la valeur de la résistance électrique et celle du pouvoir thermoélectrique.

Ces sulfures sont des semi-conducteurs mixtes, ioniques et électroniques. La résistance totale R (tel que $1/R = 1/R_e + 1/R_i$ avec R_e résistance électronique et R_i résistance ionique) est mesurée en courant alternatif à 50 Hz.

Les variations de R et de l'effet Seebeck sont représentées à 1 000°C dans les figures 1 *a*, 1 *b*, 1 *c* et 1 *d*. Ce sont des semi-conducteurs de types *n* (ρ à 1 000°C dans H_2S de l'ordre de 8 Ω.cm) avec une variation régulière des propriétés électriques du cérium au samarium, à rapprocher des résultats obtenus dans le cas de l'oxyde MnO, semi-conducteur

pratiquement électronique [4]. Pour cet oxyde une transition *p-n* est observée dans l'échelle des pressions d'oxygène avec un passage à la valeur zéro de l'effet Seebeck pour la pression d'oxygène correspondant au maximum de la courbe de résistance.

Pour Ce_2S_3, la courbe de variations de la résistance électrique atteint presque ce maximum (*fig.* 1 *a*), le pouvoir thermoélectrique passe dans l'échelle décroissante des pressions de soufre d'une valeur positive à une valeur négative mais le minimum de la courbe d'effet Seebeck n'est pas atteint.

Pour Sm_2S_3 (*fig.* 1 *d*) la courbe de variations de la résistance électrique totale est de type *n* et la variation du pouvoir thermoélectrique passe par un minimum.

Pour Pr_2S_3 et Nd_2S_3 (*fig.* 1 *b* et 1 *c*), les résultats se situent entre les deux cas limites précédents.

Nous observons une évolution régulière des variations isothermes des propriétés électriques de ces quatre sulfures de terres rares en fonction du numéro atomique. Dans l'échelle croissante des pressions de soufre de 10^{-6} atm jusqu'à des pressions très supérieures à l'unité, non accessibles dans nos expériences, la courbe de variations de la résistance électrique totale présenterait un maximum, avec une transition *p-n*; la pression de soufre correspondant à cette transition serait de plus en plus décalée vers les valeurs supérieures à l'unité, en fonction du numéro atomique des quatre lanthanides considérés (*fig.* 2). La courbe de variations du pouvoir thermoélectrique aurait alors la même allure que celle du MnO.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M. P. Pardo, S. M. Golabi et L. Domange, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 14.

(2) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 879; J. P. Delmaire, *Thèse*, Amiens, 1972; H. Le Brusq, Thèse, Amiens, 1972.

(3) J. Rasneur et F. Marion, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 301.

(4) H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.

Laboratoire de Chimie générale,
U.E.R. des Sciences exactes
et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Modèle de calcul du taux moyen de production dans le cas d'une combustion turbulente.* Note (*) de MM. **Roland Borghi** et **Denis Dutoya**, présentée par M. Edmond A. Brun.

La méthode de calcul, présentée ici, du taux de production chimique dans une flamme turbulente permet de prendre en compte les modifications :

(*a*) du taux de réaction par les fluctuations de température et de concentration;

(*b*) du nombre de Schmidt turbulent d'une espèce si elle est réactive.

Elle est applicable à des flammes limitées par la diffusion ou par la réaction chimique.

L'application de cette méthode à une flamme prémélangée à forte vitesse ($\mu \simeq 60$ m/s) a permis des comparaisons très satisfaisantes avec les expériences.

1° Lorsque des réactions chimiques de combustion se produisent en écoulement turbulent, en présence de fluctuations de température et de concentration des espèces réagissantes, il n'est pas possible de négliger ces fluctuations dans le calcul des taux de réactions. Il a été déjà montré ([1]), que, si on schématise la combustion par une réaction du deuxième ordre du type : $H + \nu\, O \rightarrow P_r$ (le combustible H réagit avec le comburant O pour donner des produits P_r) avec une vitesse spécifique supposée connue à l'échelle moléculaire, il faut faire intervenir, dans le taux de réaction, non seulement le produit des concentrations (ou des fractions massiques) moyennes, mais aussi, la corrélation des fluctuations des concentrations. Nous nous proposons ici de reprendre ce problème, en tenant compte, en plus des fluctuations de concentrations, de celles de la température, dont est fonction la vitesse spécifique de réaction.

Le taux moyen de disparition du combustible ou du carburant (ou de production des produits P_r) d'une réaction telle que celle écrite plus haut se définit alors par

$$\tilde{\bar{w}}_H = k_0 \iiint_{\mathscr{D}} Y_O Y_H T^\alpha \exp\left(-\frac{T_A}{T}\right) \tilde{P}(Y_O, Y_H, T)\, dY_O\, dY_H\, dT,$$

où k_0, dite constante de réaction, dépend de la pression de l'expérience, supposée constante, Y_O et Y_H sont les fractions massiques de O et H, T est la température, T_A et α ne dépendent que de la réaction considérée (au même titre que k_0), $\tilde{P}$ est la densité de probabilité tridimensionnelle des variables aléatoires Y_O, Y_H, T, qui peuvent fluctuer dans le domaine $\mathscr{D}$. Pour plus de commodité, dans ce problème non isotherme, nous utilisons la densité de probabilité au sens de Favre ([2]).

2° Si l'on arrive à connaître la forme de $\tilde{P}$, on pourra donc calculer le taux $\tilde{\bar{w}}_H$. Nous proposons ici de faire deux approximations :

(*a*) Il existe toujours localement et instantanément une relation de conservation de l'énergie totale, qui lie T à Y_O et Y_H; $\tilde{P}$ est alors bidimensionnelle.

(*b*) On peut schématiser $\tilde{P}(Y_O, Y_H)$, dans le plan (Y_O, Y_H), en accord avec certaines contraintes physiques. En effet, Y_O et Y_H, sont non négatives et contenues dans un domaine limités par les trajets extrêmes de réaction pure et de mélange pur; ceci exclut des formes purement gaussiennes de $\tilde{P}$ et peut faire apparaître, aux bornes, des pics de Dirac.

Dans les flammes de diffusion, ou dans les flammes prémélangées, la forme de $\tilde{P}$ est tout à fait différente.

Une schématisation simple de $\tilde{P}$ peut permettre de connaître entièrement $\tilde{P}$ si on connaît $\tilde{Y}_O$, $\tilde{Y}_H$, $\tilde{Y}''^2_H$ et $\widetilde{Y''_H Y''_O}$. Alors $\tilde{\bar{w}}_H$ prend la forme

$$\tilde{\bar{w}}_H = k_0 A_0 [\tilde{Y}_H - \delta_{ii} Y_{Hi} - \tilde{Y}_{HO}],$$

dans cette expression, apparaît un terme d'Arrhénius turbulent A_0; A_0, $\tilde{Y}_{HC}$ (la moyenne des valeurs de $\tilde{P}$ situées sur l'axe Y_H, s'il y en a), et δ_{ii} (le volume du pic correspondant aux conditions initiales, s'il existe), sont fonctions de $\tilde{Y}_O$, $\tilde{Y}_H$ et surtout de $\tilde{Y}''^2_H$ et $\widetilde{Y''_O Y''_H}$. L'effet des fluctuations est directement mis en lumière par cette formule :

– d'abord A_0 n'est pas égal à $\tilde{Y}_O \tilde{T}^\alpha \exp(-T_A/\tilde{T})$, dont il joue le rôle; il en est d'autant plus grand que les fluctuations sont importantes;

– ensuite $\tilde{\bar{w}}_H$ peut s'annuler, si, et seulement si, $\tilde{Y}_H = \delta_{ii} Y_{Hi} + \tilde{Y}_{HO}$ (A_0 ne peut devenir nul, sauf dans le cas particulier où la richesse initiale est égale à un, et un traitement modifié est alors nécessaire); cela correspond au cas où $\tilde{P}$ est constituée seulement du point initial et de portions des deux axes; lorsque, sans atteindre ce cas extrême, $\delta_{ii} \neq 0$ et $\tilde{Y}_{HO} \neq 0$, $\tilde{\bar{w}}_H$ est diminué, comme on peut s'y attendre si des poches trop riches ou trop pauvres ou à la température initiale (plus basse que celle d'autoinflammation) persistent dans l'écoulement.

3° Pour calculer $\tilde{\bar{w}}_H$ il faut maintenant connaître $\tilde{Y}''^2_H$ et $\widetilde{Y''_O Y''_H}$ en plus de $\tilde{Y}_O$ et $\tilde{Y}_H$ qui, tout comme ces dernières, satisfont à des équations de bilan ([1]).

En utilisant encore la forme de $\tilde{P}$, on exprime les moments $\widetilde{w'' Y''}$ qui y interviennent :

$$-2\widetilde{\bar{w}''_H Y''_H} = k_0 (A_1 - A_2 \tilde{Y}''^2_H),$$

$$-\widetilde{\bar{w}''_O Y''_H} - \widetilde{\bar{w}''_H Y''_O} = k_0 (A'_1 - A'_2 \widetilde{Y''_O Y''_H}),$$

les termes d'Arrhénius turbulents A_1, A_2, A'_1, A'_2 étant des fonctions positives ou nulles de $\tilde{Y}''^2_H$, $\widetilde{Y''_O Y''_H}$, $\tilde{Y}_O$, $\tilde{Y}_H$. On voit donc apparaître un premier résultat important : une production et une dissipation des fluctuations dues à la réaction chimique.

D'autre part, des considérations phénoménologiques permettent de modeler les termes de fluctuations triples ou les termes de dissipation pour arriver à fermer le système. Il est classique, par exemple, de supposer qu'à petite échelle les fluctuations sont quasi-isotropes, de sorte que les dissipations moléculaires (ε_H et ε_{OH}) sont de la forme

$$\varepsilon \propto 2 d \bar{\rho} \frac{\tilde{Y}''^2}{\lambda^2} = \bar{\rho} \frac{\tilde{Y}''^2}{\tau},$$

où d est un coefficient de diffusion moléculaire de O ou H, λ la microéchelle de Taylor, et τ un temps caractéristique associé.

Le flux de diffusion turbulente $-\widetilde{u''_\alpha Y''}$ est, en général, exprimé par

$$-\widetilde{u''_\alpha Y''} = D_t \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_\alpha},$$

définissant un coefficient de diffusion.

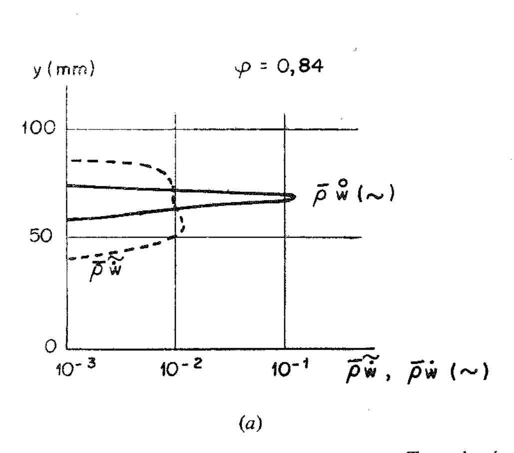
Dans un écoulement réactif, le « temps de vie » des fluctuations doit tenir compte de l'effet de la réaction; qui les consomme; on le définira par (pour H, par exemple) :

$$\varepsilon'_H = \bar{\rho}\,\widetilde{Y''^2_H}\left(\frac{1}{\tau_H} + k_0\,A_2\right) = \bar{\rho}\,\frac{\widetilde{Y''^2_H}}{\tau'_H}$$

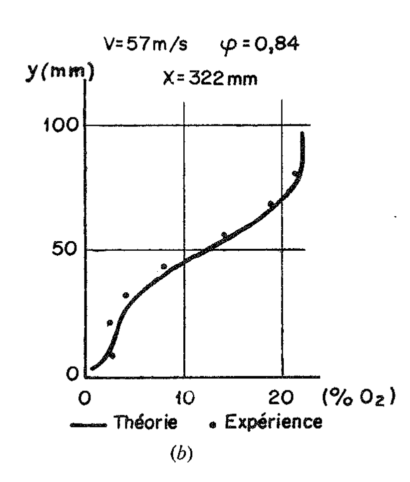
et on exprimera les coefficients de diffusion par

$$D_{tH} \propto \widetilde{u''_\alpha u''_\alpha}\,.\,\tau'_H, \qquad D_{tOH} \propto \widetilde{u''_\alpha u''_\alpha}\,.\,\tau'_{OH}.$$

4° On peut intégrer, par des méthodes numériques, le système d'équations auquel on aboutit pour calculer toute la flamme, point par point, avec des conditions aux limites.



(*a*)



(*b*)

a. Taux de réaction.

b. Profil transversal de concentration (fraction massique) d'oxygène.

Il y a cependant un cas particulier où les équations des fluctuations s'intègrent immédiatement. C'est le cas d'un équilibre production-dissipation, qui est aussi utilisé dans le cas d'écoulements non réactifs; alors on trouve (par exemple pour $\widetilde{Y''^2_H}$) :

$$\widetilde{Y''^2_H} = \frac{D_{tH}(\partial\tilde{Y}_H/\partial x_\alpha)^2 + k_0\,A_1}{(d_H/\lambda_H^2) + k_0\,A_2}.$$

Chaque terme de la fraction obtenue a la dimension de l'inverse d'un temps, et chaque temps est caractéristique d'un processus différent : au numérateur, apparaissent les productions de fluctuations dues aux gradients et à la réaction chimique, au dénominateur, les dissipations relatives à la diffusion moléculaire et à la réaction chimique. Suivant la prépondérance de l'un ou plusieurs de ces termes sur les autres, il est possible de classer les flammes turbulentes en diverses catégories.

L'intérêt de cette analyse a été démontré pour l'interprétation des phénomènes de combustion dans une flamme prémélangée turbulente à richesse basse ($\varphi = 0,85$). Une caractéristique importante des flammes turbulentes, qui est leur épaisseur étonnante,

indiquée par l'expérience, a pu être retrouvée par le calcul; on le voit bien sur la figure *a*, qui montre la comparaison du taux de production obtenu en utilisant les valeurs moyennes ($\bar{\rho}\,\mathring{w}\,(\tilde{\ })$) et du taux moyen de production, tenant compte des fluctuations ($\bar{\rho}\,\tilde{\tilde{w}}$). La figure *b* compare les profils théoriques et expérimentaux de la concentration d'oxygène dans la flamme turbulente, la comparaison est très satisfaisante, ainsi qu'à d'autres sections du foyer.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) M. Barrere et R. Borghi, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 137.

(2) A. Favre, *J. Mécan.*, 4, n° 3, 1965 et 4, n° 4, 1965.

Direction de l'Énergétique,
O.N.E.R.A.,
29, *avenue de la Division-Leclerc,*
92320 *Chatillon-sous-Bagneux.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Activation photoélectrochimique d'électrodes de phtalocyanines. Électrodes de phtalocyanines de cuivre.* Note (*) de MM. **Benjamin Schreiber** et **Michel Savy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'activité électrochimique d'électrodes de phtalocyanine de cuivre déposée sur or a été étudiée au contact d'un électrolyte, en absence, et en présence d'oxygène.

Les photocourants induits par illumination de l'électrode dans différents domaines de longueurs d'ondes, permettent de déceler l'apparition de deux phénomènes différents.

Une interprétation de ces effets met en avant une photodésorption, suivie d'une réduction d'oxygène.

Plusieurs auteurs [(1)-(8)] ont étudié dans différentes conditions d'électrolytes, de gaz environnants, ou de température, les paramètres d'effets photovoltaiques d'électrodes recouvertes de chlorophylles (1) ou de phtalocyanines [(1)-(8)] en contact avec un électrolyte. Ils ont trouvé que parmi tous les gaz, ce sont l'oxygène et l'air qui provoquent l'effet d'excitation le plus intense.

La réduction de l'oxygène sur les films de phtalocyanines, à l'obscurité a été d'autre part étudiée [(9)-(11)], et un mécanisme réactionnel proposé. L'objet de cette Note est d'élucider par la mesure de la répartition spectrale du photocourant en présence et en absence d'oxygène, l'influence de l'excitation lumineuse sur le mécanisme de réduction de l'oxygène.

Les électrodes étaient obtenues par évaporation thermique sous vide de phtalocyanine de cuivre sur support d'or préalablement traité [selon une technique décrite antérieurement (9), l'électrolyte était une solution aqueuse de SO_4K_2 10^{-1} M (pH voisin de 6]. En absence de polarisation électrochimique, les électrodes étaient éclairées et maintenues sous azote ou sous oxygène. La source lumineuse était fournie par une lampe à filament de tungstène/halogène avec enveloppe de silice, les domaines spectraux étant isolés par des filtres « Wratten Kodak ».

Dans ces conditions, il est possible d'observer un photopotentiel ainsi qu'un photocourant (de l'ordre de 6.10^{-4} $\mu A/cm^2$ à 1.10^{-3} $\mu A/cm^2$ Φ_1 selon les longueurs d'ondes d'irradiation et en présence d'O_2) caractéristiques de chaque domaine de longueur d'ondes incidentes et de la présence ou de l'absence d'oxygène dans l'électrolyte. Les photocourants ainsi obtenus correspondent aux principaux pics d'absorption spectrale de la phtalocyanine étudiée (*fig.* 1). Le comportement photoélectrochimique de la phtalocyanine de cuivre se montre très analogue à celui des chlorophylles (1).

Les photocourants cathodiques en fonction du temps d'éclairement, respectivement en absence et en présence d'oxygène, présentent tous un pic rapide suivi d'une évolution en palier. Ce palier est plus élevé dans le cas de la présence d'oxygène tandis que le pic est plus important en atmosphère d'azote (*fig.* 2). A l'extinction le courant cathodique initial s'inverse en un pic anodique rapide.

Plusieurs interprétations peuvent être données pour rendre compte des effets observés. En particulier comme dans le cas des chlorophylles (1) une photoréduction de la phtalocyanine ne saurait être exclue *a priori*. Toutefois, une interprétation plus probable, les phénomènes étant fortement dépendant de la présence d'oxygène, peut être fournie en faisant intervenir le mécanisme de réduction de l'oxygène.

La réduction de l'oxygène sur les phtalocyanines monomères [(10), (11)] fait intervenir en milieu neutre une étape de formation de H_2O_2 suivant le schéma

(I) $$O_2+e \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} O_2^-$$ chimisorption dans la couche

(II) $$H_2O+e \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} HO_2^- + OH^-$$ transfert a l'interface.

Suivant les conditions expérimentales, l'une ou l'autre de ces étapes peut être limitative.

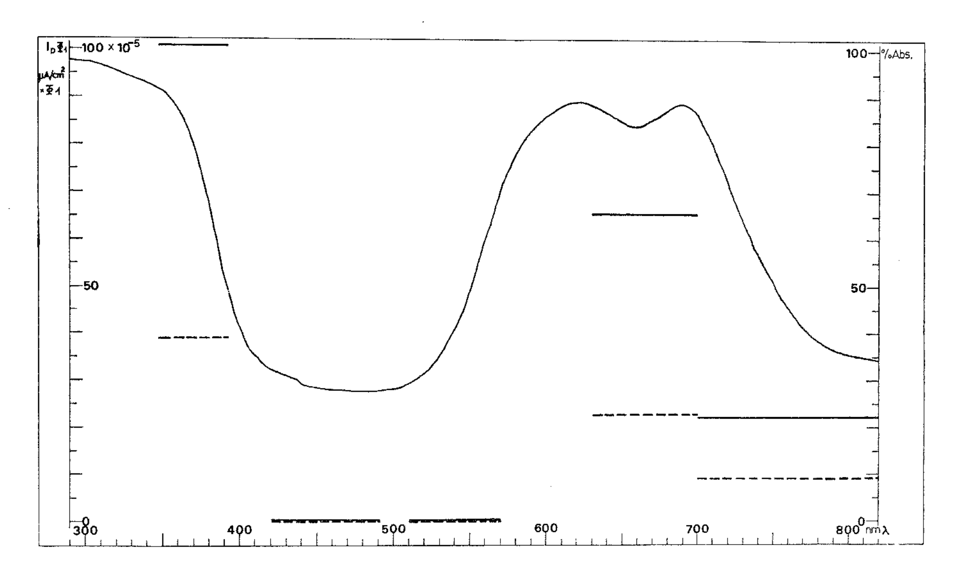


Fig. 1. — Répartition spectrale du photocourant. I_P/Φ_1 au palier d'une électrode de phtalocyanine de cuivre dans K_2SO_4 10^{-1} M, en présence, respectivement, d'oxygène ———, et sous azote - - -. Les photocourants sont représentés par de larges traits horizontaux couvrant le domaine spectral, respectif exploré, ils sont donnés en micro-ampères par centimètre carré d'électrode par puissance relative d'irradiation $\Phi = 1$.

L'effet de l'illumination consiste, pour des énergies suffisantes, à délocaliser les charges, électrons ou ions fixés lors des processus d'adsorption ou de chimisorption. Simultanément, il se produit :

– activation de (2) freinage de la chimisorption;

– freinage de (4) par désorption de HO_2^- ou de OH^-, de la surface à l'intérieur de la solution.

Il se produira un déplacement correspondant de l'équilibre entre (3) et (4) conduisant à un courant cathodique.

Les variations du photocourant en présence ou en absence de O_2 permettent d'obtenir des précisions sur le mécanisme proposé.

En absence de O_2 et sans éclairement, un courant très faible est observé correspondant aux traces de réduction d'oxygène. Sous l'influence de l'illumination, il se produit un courant de transfert cathodique dû à la désorption des ions OH^- adsorbés. Le palier correspond à un courant relativement faible inférieur à 10 nA. A l'extinction le courant anodique correspond à la réadsorption des OH^-. Son intensité tend vers 0. L'existence d'un palier cathodique sous illumination peut être attribuée à une réduction de l'oxygène chimisorbé dans la couche de phtalocyanine.

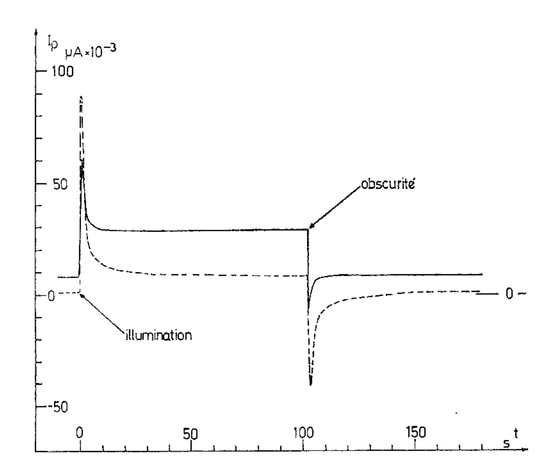


Fig. 2. — Évolution des photocourants I_P en fonction du temps d'une électrode de phtalocyanine de cuivre dans K_2SO_4 10^{-1}M, en présence, respectivement d'oxygène ———, et sous azote - - -. Domaine spectral d'illumination 630-940 nm.

Les photocourants I_p sont donnés, *à titre d'exemple qualitatif de courbe expérimentale*, en $\mu A . 10^{-3}$ pour une électrode de surface = 9,62 cm^2 et sans référence à la puissance relative d'irradiation Φ.

En présence de O_2, le courant cathodique à l'obscurité est plus important (environ 10 nA dans la plupart des cas). Le pic de courant cathodique est moins important car à la réaction de désorption de HO_2^- et OH^- il y a lieu de retrancher un courant anodique dû à la réaction (2) de l'étape I initialement égale d'après le principe de microréversibilité à (1), (3) et (4). Un courant stationnaire s'établit par suite de l'excès de (3) sur (4). A l'extinction un courant anodique inverse est observé. Il correspond à une charge plus faible que dans le cas de l'atmosphère d'azote par suite de la quantité plus importante d'ions HO_2^- ou OH^- adsorbés en régime stationnaire sous atmosphère d'oxygène et de la reformation de O_2^-.

En conclusion, il est possible d'interpréter les photocourants obtenus par un mécanisme de réduction de l'oxygène déjà proposé faisant intervenir une étape de chimisorption suivie d'une étape de transfert. Le sens et les variations des photocourants observés s'interprètent par un transfert limitatif. La production d'énergie électrique résulte d'un déplacement des équilibres d'adsorption des ions OH^- ou HO_2^- sous l'influence de l'illumination. Cette désorption modifie la vitesse de la réaction inverse de réduction de l'oxygène.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) V. B. ERSTIGNEEV et A. N. TERENIN, *Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S.*, 81, 1951, p. 223.
(2) Yu. S. SHUMOV, V. A. ANTONOVITCH et G. G. KOMISSAROV, *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, 1968, p. 1420.
(3) Yu. S. SHUMOV et G. G. KOMISSAROV, *Biofizika*, 19, 1974, p. 830.
(4) Yu. S. SHUMOV et M. HEYROVSKY, *J. Electroanal. Chem.*, 65, 1975, p. 469.
(5) G. A. ALFEROV et V. I. SEVASTIANOV, *Elektrokhimia*, 11, 1975, p. 827.
(6) V. A. ILATOVSKII et G. G. KOMISSAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 49, 1975, p. 1351.
(7) V. A. ILATOVSKII, L. F. OVCHAROV, V. V. SHLYAKHOVA et G. G. KOMISSAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 49, 1975, p. 1352.
(8) V. A. ILATOVSKII et G. G. KOMISSAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 49, 1975, p. 1353.
(9) M. SAVY, P. ANDRO, C. BERNARD et G. MAGNER, *Electrochimica Acta*, 18, 1973, p. 191.
(10) G. MAGNER, *Thèse*, Université de Paris VI, 1974, p. 55.
(11) M. SAVY, C. BERNARD et G. MAGNER, *Electrochimica Acta*, 20, 1975, p. 383.

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

SPECTROCHIMIE. — *Luminescences différées après réaction de l'azote triplet avec quelques hydrocarbures aromatiques condensés sur un doigt froid à* 77 K. Note (*) de M. **Pascal Devolder**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons mis en évidence l'existence d'une luminescence différée après réaction de l'azote triplet avec quelques hydrocarbures aromatiques gelés à 77 K. Cette luminescence différée est attribuée à des recombinaisons radicalaires en accord avec les résultats antérieurs de résonance paramagnétique électronique.

I. Introduction. — O. Dessaux et coll. ([1]) a mis en évidence et étudié les chimiluminescences apparaissant dans les réactions de l'azote triplet avec le benzène et quelques-uns de ses dérivés condensés sur un doigt froid à 77 K. Son étude spectroscopique et cinétique l'a conduit à proposer l'interprétation suivante : les chimiluminescences de longue durée de vie observées dans ces réactions seraient dues à la phosphorescence d'un complexe par transfert de charge (CTC) entre l'azote triplet et l'hydrocarbure aromatique, conformément au schéma réactionnel suivant (exemple du benzène) :

Complexe d'addition par collision

$$N_2(T)+C_6H_6(S_0) \rightarrow C_6H_6N_2^*(T);$$

Complexe par transfert de charge

$$C_6H_6N_2^*(T) \rightarrow C_6H_6^{\pm}N_2^{\mp}(T_1);$$

Phosphorescence du CTC :

$$C_6H_6^{\pm}N_2^{\mp}(T_1) \rightarrow C_6H_6N_2(S_0)+h\nu,$$

$$C_6H_6N_2(S_0) \rightarrow C_6H_6(S_0)+N_2(^1\Sigma^+ g).$$

Notre étude de cette même réaction par résonance paramagnétique électronique (RPE) nous a par ailleurs montré ([2]) la présence de radicaux cyclohexadienyle et phényle, à l'exclusion de toute phosphorescence de CTC. Nous avons donc été amené à examiner l'importance des recombinaisons radicalaires dans le mécanisme de ces chimiluminescences. En outre, l'importance des transferts d'énergie dans la matrice du benzène est illustrée par la disparition de l'émission de longue durée de vie au profit des luminescences du naphtalène (phosphorescence + très faible fluorescence) dans le cas d'une solution 10^{-3} M de naphtalène dans le benzène ([1a]).

II. Méthode expérimentale. — 1° *Production et enregistrement des chimiluminescences.* — Le dispositif expérimental de production des chimiluminescences est identique à celui de Dessaux [([1a]), ([1b])]. En ce qui concerne l'enregistrement des luminescences, nous avons utilisé :

— pour les observations spectroscopiques, le système monochromateur « Coderg » MA 1 S + photomultiplicateur « EMI » 9558 QB;

— pour les observations cinétiques de la luminescence totale (constituée essentiellement par la phosphorescence) le système photomultiplicateur + enregistreur « Servotrace » PES 25.

2° *Production sélective d'azote « triplet »*. — La méthode par « trempe » de l'azote actif, proposée par Dessaux ([1 a]) a été employée. Sa validité a été confirmée par la disparition du signal RPE des atomes d'azote après « trempe » de l'azote actif.

III. RÉSULTATS SPECTROSCOPIQUES. — 1° *Transferts d'énergie dans la matrice de benzène*. — (*a*) Lorsqu'on fait réagir l'azote triplet avec quelques hydrocarbures aromatiques (naphtalène, phénanthrène), condensés sur le doigt froid à la température de l'azote liquide, on observe soit aucune émission lumineuse, soit une très faible fluorescence attribuée à l'émission du radical CN. L'émetteur précédent CN est en effet toujours présent dans les réactions de l'azote actif avec les hydrocarbures aromatiques ([3]).

(*b*) Par réaction de l'azote triplet avec le benzène en solution (jusqu'à 10 p. cent en volume) dans un verre constitué par un mélange méthyleyclohexane isopentane, il n'y a aucune émission lumineuse.

(*c*) Par contre, lorsque l'hydrocarbure aromatique, par exemple ceux du tableau, est en solution dans le benzène, on observe alors la phosphorescence et la fluorescence de l'hydrocarbure considéré (la fluorescence étant toujours de très faible intensité), à l'exclusion de l'émission du CTC. Des résultats analogues sont observés avec quelques couples solvant soluté.

L'observation des émissions caractéristiques du soluté, pour une large gamme de concentrations de ce dernier, rend peu probable le transfert direct d'énergie entre l'azote triplet et l'hydrocarbure aromatique soluté. Elle requiert la participation d'un état excité intermédiaire, qui pourrait être l'exciton triplet du benzène.

2° *Luminescences différées*. — Après arrêt de la décharge micro-ondes, la cinétique de décroissance de la luminescence totale présente deux phases :

(*a*) une phase rapide qui correspond à la cinétique de décroissance de l'état triplet de l'hydrocarbure étudié;

(*b*) une phase lente, d'au moins 5 mn, au cours de laquelle persiste une luminescence « résiduelle » de très faible intensité qui décroît lentement. Or, il existe un important gradient de température au niveau du doigt froid en raison du réchauffement dû au courant gazeux ([1 b]). Ceci peut être mis à profit pour bien montrer le caractère différé de cette luminescence résiduelle. L'expérience suivante, réalisée avec le couple naphtalène benzène hexadeutérié illustre ce fait : après coupure de la décharge micro-ondes, on fait le vide dans le montage afin de ramener la température du doigt froid à 77 K, ce qui éteint la luminescence résiduelle. 20 mn après, on admet à nouveau le courant gazeux d'azote, sans allumer la décharge : il apparaît alors une luminescence au niveau du doigt froid.

TABLEAU

Luminescences observées dans les réactions de l'azote triplet avec quelques couples solvant-soluté

En cours de réaction avec l'azote triplet : aucune émission lumineuse, O; phosphorescence *a* et fluorescence *b* du soluté; fluorescence du radical benzyle *c*.

Luminescence résiduelle différée après arrêt de la décharge micro-ondes : *d*.

Soluté......... / Solvant	Carbazole	Benzophenone	Naphtalène h_8	Naphtalène d_8	Toluène
Benzène h_6.........	*a, b*	*a*	*a, b*	–	*c, d*
Benzène d_6.........	–	*a, d*	*a, b, d*	*a, b*	–
Pyridine............	0	–	–	*a, b*	–
Toluène............	–	–	–	–	*c, d*

Le parallélisme avec les thermoluminescences observées après irradiation γ [4], déjà remarqué à la suite de notre étude RPE, se trouve ainsi pleinement confirmé. En outre, la prépondérance de la phosphorescence par rapport à la fluorescence est également une caractéristique des thermoluminescences [4].

Bien qu'en raison de sa très faible intensité, le spectre de la luminescence différée n'ait pu être enregistré, l'expérience suivante indique qu'il s'agit probablement de la même émission que celle de la phase rapide. Si, au cours de la phase lente, on irradie un court instant le dépôt avec une lampe ($\lambda > 350$ nm) la luminescence réapparaît puis disparaît avec une cinétique du premier ordre de durée de vie $\tau = 2,34$ s, ce qui correspond à la durée de vie de l'état triplet du naphtalène. Il faut également remarquer que les thermoluminescences peuvent être stimulées par lumière infrarouge [4b].

CONCLUSION. — Ce travail permet donc de mettre en évidence l'importance des recombinaisons radicalaires dans les chimiluminescences des réactions de l'azote triplet avec les hydrocarbures aromatiques. La comparaison avec les thermoluminescences, pour lesquelles le mécanisme admis à présent [4c] consiste en une recombinaison électron ion par effet tunnel, devrait nous permettre de préciser le mécanisme des chimiluminescences de l'azote triplet.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) (*a*) O. DESSAUX, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 6, 1970, p. 1137; (*b*) O. DESSAUX, *Thèse*, Paris, 1968, n° AO 2829; (*c*) O. DESSAUX, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1508; (*d*) R. DEMARY et O. DESSAUX, *J. Chim. Phys.* n° 4, 1974, p. 555.

(2) P. DEVOLDER, P. BOURLET et O. DESSAUX, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 65.

(3) A. N. WRIGHT et C. A. WINKLER, *Active Nitrogen*, Academic Press, New York, 1968.

(4) (*a*) F. KIEFFER et M. MAGAT, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 14e série, 1970, p. 135-189; (*b*) A. DEROULÈDE, *Thèse*, Orsay, 1969; (*c*) F. KIEFFER, C. LAPERSONNE-MEYER et J. RIGAUT, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 6, 1974, p. 79-84; (*d*) B. BROCKLEHURST, R. D. RUSSELL et M. I. SAVADATTI, *Trans. Farad. Soc.*, 62, part. 5, 1966, p. 1129.

33, *allée de la crémaillère*
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Une nouvelle phase de type pyrochlore* : $Mn_2Sb_2O_{7-x}$.
Note (*) de MM. **Roger Salmon**, **Michel Graciet** et **Gilles Le Flem**, présentée par M. Henri Moureu.

$Mn_2Sb_2O_{7-x}$ ($x \simeq 0{,}25$) a été préparé par synthèse directe. La structure de type pyrochlore comporte une déformation rhomboédrique. La présence probable d'ions Sb^{3+} est discutée à partir des données thermogravimétrique et magnétique.

Les antimoniates $A_2Sb_2O_7$ cristallisent avec une structure de type pyrochlore lorsque l'élément A est le cadmium, le mercure ou le plomb [(1), (2)], c'est-à-dire lorsque les rayons des ions A^{2+} en coordinence 8 sont, selon la classification de R. D. Shannon et C. T. Prewitt, compris entre 1,07 et 1,29 Å (3). Toutefois, M. A. Aia, R. W. Mooney et C. W. W. Hoffman (4), étudiant une phase de formule $Mn_2Sb_2O_{7-x}F_x$, ont montré qu'une très faible substitution de l'oxygène par le fluor ($x \simeq 0{,}05$) permettait de stabiliser la structure pyrochlore malgré la faible taille de l'ion Mn^{2+} ($r_{Mn^{2+}} = 0{,}93$ Å). Dans cette Note, nous nous proposons de discuter l'existence éventuelle de la phase $Mn_2Sb_2O_7$ et d'en décrire quelques-unes de ses propriétés.

MÉTHODE DE PRÉPARATION. — Nous nous sommes efforcés de préparer $Mn_2Sb_2O_7$ par calcination à l'air d'un mélange stœchiométrique d'oxydes Mn_2O_3 et Sb_2O_3 selon la réaction

$$2\,Mn_2O_3+2\,Sb_2O_3+O_2 \rightarrow 2\,Mn_2Sb_2O_7.$$

Deux traitements successifs de 15 h à 950°C, puis de 5 h à 1 200°C entrecoupés d'un broyage, sont nécessaires pour parachever la réaction. Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre de couleur beige clair.

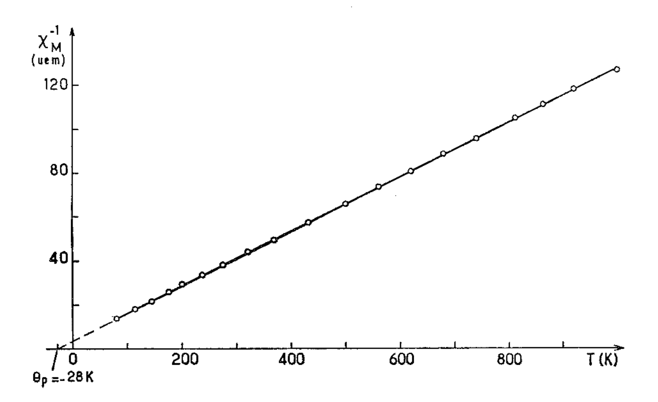
Le gain de poids mesuré soigneusement après réaction montre que la quantité d'oxygène présente est en fait inférieure à la valeur théorique, elle correspond dans nos conditions de préparation à la formulation $Mn_2Sb_2O_{6,75}$.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Le spectre de diffraction X caractérise une structure pyrochlore comportant une déformation rhomboédrique. La maille élémentaire de paramètres $a = 7{,}164 \pm 0{,}003$ Å, $\alpha = 60°3 \pm 0{,}1$ s'inscrit dans une maille rhomboédrique multiple de symétrie pseudocubique ($a' \simeq a\sqrt{2} = 10{,}132 \pm 0{,}005$ Å, $\alpha = 90°5 \pm 0{,}1$). La densité expérimentale ($d_{exp} = 5{,}85 \pm 0{,}05$) est en bon accord avec la densité théorique calculée pour deux motifs par maille dans l'hypothèse d'une formulation $Mn_2Sb_2O_{6,75}$ ($d_{calc} = 5{,}90$).

La structure pyrochlore de formule $A_2B_2O_7$ peut être décrite comme résultant de l'interpénétration de deux sous-réseaux : l'un (B_2O_6) forme un squelette tridimensionnel d'octaèdres oxygénés liés par des sommets et constituant de larges tunnels dans lesquels se place le second réseau (A_2O) de structure anticristoballite, qui peut être lacunaire. Les rayons des cations B susceptibles d'occuper les sites octaédriques sont voisins de 0,6 Å, alors que les cations A sont beaucoup plus volumineux, leur rayon est voisin de 1 Å.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Dans la phase obtenue l'antimoine est susceptible de comporter les degrés d'oxydation + III ou + V, le manganèse les degrés + II ou + III.

Le manganèse étant le seul élément porteur d'un moment magnétique, la mesure de la susceptibilité magnétique de la phase $Mn_2Sb_2O_{6,75}$ en fonction de la température apparaissait comme une méthode de choix pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse et par conséquent celui de l'antimoine. $Mn_2Sb_2O_{6,75}$ est paramagnétique de 77 à 1 000 K (*fig.*). La constante de Curie expérimentale ramenée à un atome-gramme de manganèse est $C_{exp} = 4{,}06$. La température de Curie paramagnétique $\theta_p = -28$ K traduit la présence de faibles interactions magnétiques entre ions manganèse. La constante de



Curie calculée pour le manganèse +II est égale à 4,37, pour le manganèse +III en l'absence de contribution orbitale elle devient égale à 3. Si, comme la coloration du composé le laisse supposer, le manganèse présent comporte un seul degré d'oxydation, il est raisonnable de supposer que celui-ci est le degré +II. Si le pyrochlore n'était pas lacunaire, l'antimoine serait donc pentavalent. Le déficit en oxygène correspond à une réduction partielle à l'état d'antimoine +III.

ORIGINE DE LA DISTORSION RHOMBOÉDRIQUE. — La stabilité de la structure pyrochlore dépend à la fois du rapport ρ des rayons des cations A^{n+} et B^{m+} et des interactions électrostatiques entre les deux sous-réseaux $(A_2O)^{2(n-1)+}$ et $(B_2O_6)^{2(6-m)-}$.

Dans la famille des antimoniates de type pyrochlore $Cd_2Sb_2O_7$ et $Hg_2Sb_2O_7$ sont parfaitement cubiques, alors que $Pb_2Sb_2O_7$ est caractérisé par une déformation rhomboédrique qu'on peut attribuer au doublet non engagé $6s^2$.

La faible valeur du facteur $\rho = 1{,}52$ (3) dans l'hypothèse de l'existence de la phase $Mn_2^{2+}Sb_2^{5+}O_7$ ne permet pas de stabiliser la structure pyrochlore. En revanche, l'augmentation relative de charge des deux sous-réseaux, qui résulterait de la substitution d'ions Mn^{2+} par des ions Sb^{3+} dans les sites A et d'ions Sb^{5+} par des ions Mn^{2+} dans les sites B selon la formule structurale $[Mn_{1,75}^{2+}Sb_{0,25}^{3+}]$ $[Mn_{0,25}^{2+}Sb_{1,75}^{5+}]$ $O_{6,75}$, favorise la stabilisation de la structure pyrochlore (5). La déformation rhomboédrique mise en évidence peut alors être attribuée au doublet $5s^2$ de l'antimoine +III présent en site A.

(*) Séance du 15 mars 1976.

(1) J. Y. Moisan, J. Pannetier et J. Lucas, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 403.
(2) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1704.
(3) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.
(4) M. A. Aia, R. W. Mooney et C. W. W. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 1048.
(5) C. Henault, G. Desgardin et B. Raveau, *Rev. Chim. minér.*, 12, 1975, p. 247.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Influence de la substitution sodium-lithium sur les propriétés cristallographiques et diélectriques de* $LiTaO_3$. Note (*) de MM. **Serge Metayer, Régnault Von der Mühll, Jean Ravez** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

La substitution du lithium par le sodium dans le réseau cristallin de $LiTaO_3$ a permis de mettre en évidence une solution solide de même structure et de formule $Li_{1-x}Na_xTaO_3$ ($0 \leq x \leq 0{,}09$). L'évolution des paramètres *a* et *c* de la maille hexagonale est discutée. La diminution de la température de Curie ferroélectrique a été reliée aux distorsions structurales observées. Les matériaux obtenus sont susceptibles d'applications pyroélectriques.

Les cristaux de $LiTaO_3$ comportent des propriétés intéressantes en piézoélectricité, pyroélectricité et électrooptique, $LiTaO_3$ a été récemment utilisé de plus pour la réalisation de guides d'ondes pour circuits intégrés (1 à 4). Le réseau cristallin de $LiTaO_3$ est de type

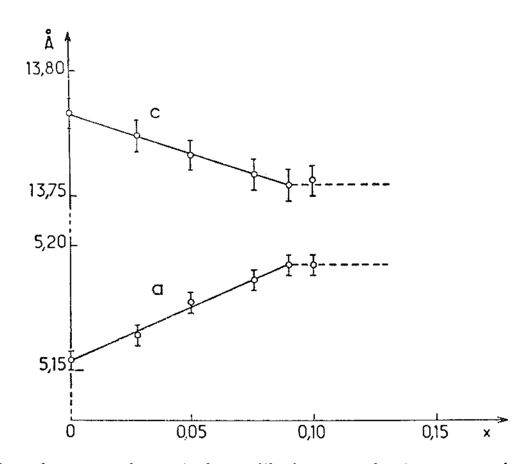


Fig. 1. — Variation des paramètres de la maille hexagonale des composés $Li_{1-x}Na_xTa_3O$.

corindon ordonné. La séquence d'occupation des octaèdres parallèlement à l'axe *c* est la suivante : Ta^{5+}, lacune, Li^+, Ta^{5+}. Nous nous sommes proposé de déterminer l'influence du remplacement du lithium par le sodium sur les propriétés structurales et diélectriques du tantalate de lithium.

Les synthèses ont été réalisées par chauffes successives à 900, 1 100 et 1 400°C, entrecoupées de broyages, à partir des tantalates de lithium et de sodium :

$$(1-x)\,LiTaO_3 + x\,NaTaO_3 \rightarrow Li_{1-x}Na_xTaO_3.$$

Ce processus est suivi d'un refroidissement lent afin d'obtenir la variété stable à 20°C. Les tantalates utilisés avaient été préparés à 850°C à partir de mélanges de Ta_2O_5 et de carbonate Li_2CO_3 ou Na_2CO_3.

Une étude radiocristallographique a permis de mettre en évidence une solution solide de formule $Li_{1-x}Na_xTaO_3$ ($0 \leq x \leq 0{,}09$) cristallisant comme $LiTaO_3$ dans le système trigonal avec le groupe spatial R 3 *c* à 20°C ([5]). La figure 1 montre la variation des para-

mètres a et c de la maille hexagonale correspondante, en fonction de la composition; son volume croît de V ($x = 0$) = 317 Å^3 à V ($x = 0{,}09$) = 321 Å^3. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de rayon ionique de l'élément alcalin.

H. D. Megaw a montré la correspondance existant entre les réseaux de types perovskite et $LiNbO_3$, ce dernier étant isotype de $LiTaO_3$. Le passage de l'un à l'autre s'effectue par rotation des octaèdres oxygénés, d'un angle ω autour d'un axe ternaire :

– $\omega = 0$ dans le cas de la perovskite;

– $\omega = 30°$ pour un réseau hexagonal compact ([6]).

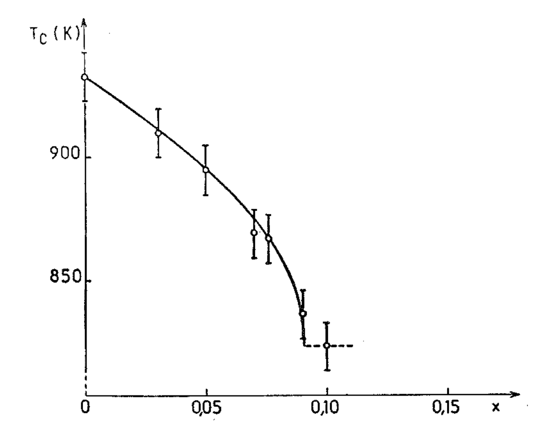


Fig. 2. — Variation de la température de Curie des composés $Li_{1-x}Na_xTaO_3$.

Par ailleurs J. M. Moreau et coll. ont relié le rapport c/a calculé pour la maille hexagonale de $LiTaO_3$, à l'angle ω :

$$\frac{c}{a} = \frac{\sqrt{6}}{\cos\omega} \quad ([7]).$$

La substitution sodium-lithium conduit à un accroissement du facteur de tolérance de Goldschmidt, donc à une diminution de l'angle ω, entraînant ainsi une chute de c/a, que vérifie effectivement l'expérience (*fig.* 1) ([8]). J. M. Moreau et coll. avaient toutefois établi leur modèle en considérant c comme constant. La décroissance observé ici pour c est probablement due à une diminution de la distance entre deux faces opposées de l'octaèdre (TaO_6) : le caractère plus ionique de la liaison alcalin-oxygène entraîne un renforcement de la covalence des liaisons Ta—O et en particulier de leur caractère π ([9]). Ce dernier caractère est facilité par l'évolution géométrique de la structure.

Une étude des propriétés diélectriques a ensuite été effectuée à l'aide d'un pont de capacité. Les échantillons sont des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur frittées à 1 400°C. Les électrodes sont obtenues par dépôt sur les faces circulaires d'une fine couche d'argent par l'intermédiaire d'une laque.

Des transitions ferroélectrique-paraélectrique apparaissent pour toutes les compositions de la solution solide. La figure 2 montre que la température de Curie diminue avec l'accroissement du taux de sodium.

L'origine de la ferroélectricité dans $LiTaO_3$ a été expliquée par S. C. Abrahams et coll. ([5]). Le réseau peut être assimilé à une succession d'octaèdres à faces communes perpendiculaires à l'axe *c*. La polarisation spontanée le long de l'axe *c* s'explique par :

— la position excentrée du tantale dans les octaèdres TaO_6 d'une part;

— le faible écart suivant l'axe ternaire entre la position de l'ion Li^+ et celle du plan d'oxygènes communs à l'octaèdre (LiO_6) et à la lacune octaédrique qui lui fait suite, d'autre part.

Le remplacement du lithium par le sodium entraîne, comme nous l'avons vu précédemment :

— une diminution du volume de l'octaèdre TaO_6, tendant ainsi à ramener l'ion Ta^{5+} au centre de gravité de l'octaèdre.

— l'augmentation du paramètre *a* provenant de l'élargissement du triangle équilatéral formé par les oxygènes voisins des ions alcalins. Ceux-ci s'en rapprochent, provoquant une diminution de l'écart entre centres de gravité des charges positives et négatives dans la direction de l'axe ternaire.

Ces déplacements atomiques tendent à rapprocher la structure de celle de l'état centrosymétrique qui caractérise la phase paraélectrique. L'énergie nécessaire à la transition diminuera et la température de Curie s'abaissera.

Le tantalate de lithium est considéré comme un excellent matériau pyroélectrique ($p_{(20°C)} \simeq 0{,}02\ \mu\ C.cm^{-2}.K^{-1}$) ([2]). Il est raisonnable de penser que la chute de la température de Curie entraînera à 20°C une augmentation de la pente de la courbe de polarisation spontanée en fonction de la température, donc une élévation du coefficient pyroélectrique. De plus la chute de la température de fusion de $LiTaO_3$ ($t_F = 1\ 650 \pm 15$°C) à $Li_{0,91}\ Na_{0,09}\ TaO_3$ ($t_F = 1\ 590 \pm 15$°C) est un facteur favorable à l'élaboration de monocristaux.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) A. W. Warner et A. A. Ballman, *Proc. Inst. Electric. Electronic, Engineers*, 55, 1967, p. 450.

(2) A. M. Glass, *Phys.*, *Rev.*, 172, 1968, p. 564.

(3) R. T. Denton, F. S. Chen et A. A. Ballman, *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 1611.

(4) I. P. Kaminov et J. R. Carruthers, *Appl. Phys. Lett.*, 22, 1973, p. 326.

(5) S. C. Abrahams et J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Sol.*, 28, 1967, p. 1685.

(6) H. D. Megaw, *Acta Cryst.*, A 24, 1968, p. 583.

(7) J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson et W. J. James, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1425.

(8) V. M. Goldschmidt, *Akad. Oslo I. Mat. Natur.*, 2, 1926, p. 7.

(9) J. B. Goodenough et J. A. Kafalas, *J. Solid State Chem.*, 6, 1973, p. 493.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33045 *Talence.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence au voisinage de la température ambiante de deux régimes de fluage des martensites d'aciers au carbone, selon la contrainte appliquée.* Note (*) de MM. **Roger Fougères** et **Maurice Théolier,** présentée par M. Georges Chaudron.

Par des essais de fluage en torsion au voisinage de la température ambiante, nous avons mis en évidence, dans le cas d'aciers au carbone, deux régimes de fluage séparés par la limite apparente d'élasticité. Un revenu laisse subsister ces deux domaines tout en réduisant notablement la déformation de fluage.

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] ont montré que la martensite présente un domaine de déformation facile au voisinage de la température ambiante. Avec une machine de fluage en torsion adaptée (4), nous avons étudié ce phénomène sur des martensites d'aciers au carbone. La composition des deux aciers utilisés est présentée dans le tableau ci-dessus.

TABLEAU

	% C	% Mn	% Ni	% Si	% P	% S	% Al	% N_2
Acier A..........	0,22	0,70	0,46	0,18	0,023	0,090	–	–
Acier B..........	0,52	0,76	0,52	0,14	0,019	0,015	0,075	0,019

Les éprouvettes d'essai sont des tubes de diamètres extérieur 14 mm et intérieur 12 mm, qui ont subi un traitement thermique de trempe.

Sous l'effet d'accroissements successifs de la contrainte de fluage appliquée sur une même éprouvette, nous avons obtenu l'évolution de la vitesse de fluage maximale pour une température d'essai de 32°C.

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure 1 mettent en évidence, après trempe, deux régimes de fluage séparés par la limite apparente d'élasticité.

– Aux contraintes inférieures à la limite apparente d'élasticité, le premier régime est caractérisé par un niveau de déformation très faible et par un délai à la déformation. Dans ce domaine, l'acier à 0,52 % C présente une déformation plus importante que l'acier à 0,22 % C. En prenant en compte les contraintes résiduelles de trempe (5), on peut montrer que le niveau différent de ces contraintes dans les deux aciers explique partiellement les résultats expérimentaux. Il est cependant nécessaire de retenir l'effet de l'autorevenu pendant la trempe, plus marqué pour l'acier A, pour rendre compte complètement de la différence entre les déformations observées. Ce premier stade du fluage est caractérisé par des volumes d'activation de quelques milliers de b^3, b étant le vecteur de Burgers des dislocations.

– Le deuxième stade présente une augmentation rapide de la vitesse de fluage avec l'accroissement de la contrainte appliquée.

Pour l'acier A, l'évolution des énergies d'activation apparentes avec le temps de fluage, pour différentes valeurs de contrainte appliquée, est présentée sur la figure 2. L'énergie d'activation croît avec le temps de fluage. Elle atteint, par exemple, une valeur de 60 000 cal/mole après 80 h sous une contrainte de 28 daN/mm². Pour une même durée de fluage, l'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation apparente est vraisemblablement liée à des niveaux de déformation différents après mise en charge et après fluage. Toutefois, les valeurs d'énergie d'activation portées en fonction de la déformation totale n'appartiennent pas à une même courbe quelle que soit la contrainte.

Le deuxième stade de fluage est caractérisé par des volumes d'activation de quelques centaines de b^3.

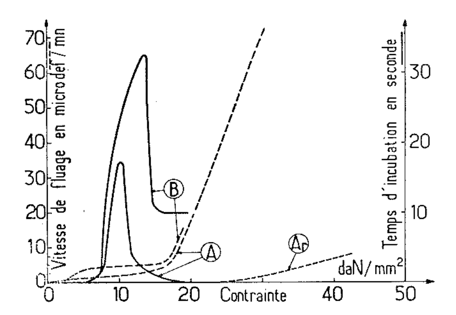


Fig. 1. — Évolution de la vitesse maximale de fluage (courbes en pointillés) et du délai à la déformation en fonction de la contrainte appliquée.

Courbes A → se rapportent à l'acier A.

Courbes B → se rapportent à l'acier B.

Courbe A_r → se rapporte à l'acier A revenu à 235°C pendant 2 h.

Un revenu après trempe laisse subsister les deux domaines de déformation. Son effet sur la vitesse de fluage est représenté par la courbe A_r de la figure 1; il se manifeste de deux manières différentes :

— d'une part, il rejette vers les valeurs élevées de la contrainte la transition entre les deux domaines;

— d'autre part, la vitesse de fluage du deuxième domaine est réduite dans des proportions importantes, vraisemblablement par l'élimination progressive des contraintes internes de deuxième ordre lors du revenu.

Pour l'acier B, la résistance au fluage est maximale pour une température de revenu de 320°C. Ce maximum est en corrélation avec la morphologie de la cémentite aux interfaces des plaquettes de martensite. En effet, une distribution continue de la cémentite entraîne une consolidation importante (4).

La détermination des mécanismes métallurgiques régulateurs du fluage s'est avérée particulièrement difficile. Cependant, nous pensons que les résultats expérimentaux du premier domaine de la déformation sont compatibles avec un mécanisme de microfluage, le déplacement des dislocations étant tributaire de la migration des atomes de carbone dans la matrice.

Pour le deuxième domaine, les valeurs de l'énergie d'activation apparente et du volume d'activation incitent à penser que les forces de Pierls et le glissement dévié ne peuvent être retenus comme mécanisme régulateur. L'intersection des dislocations ou l'interaction

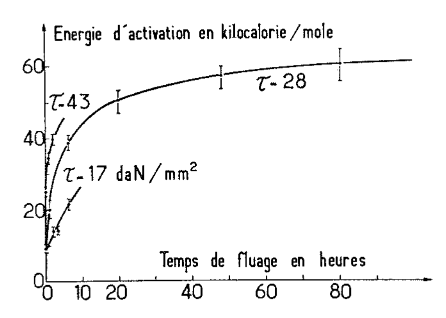


Fig. 2. — Évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction du temps de fluage pour différentes valeurs de la contrainte appliquée. Acier A à l'état trempé.

dislocation-carbone semblent compatibles avec nos observations. L'amplitude de la déformation et les lois d'évolution observées laissent supposer que ce régime de fluage est assimilable à celui de la microdéformation des métaux et alliages.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) L. HYSPECKA et K. MAZANEC, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 65, n° 11, 1968, p. 789.
(2) J. LECOMTE, G. GASC et J. DE FOUQUET, *Mém. Sc., Rev., Mét.*, 68, n° 6, 1971, p. 385.
(3) R. EL. HAIK et R. LAFOND, *Traitement thermique*, 76, 1973, p. 47.
(4) R. FOUGÈRES et M. THÉOLIER, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 71, n° 3, 1974, p. 169.
(5) R. FOUGÈRES et M. THÉOLIER, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 909.

Laboratoire de Métallurgie
et de Traitements thermiques,
I.N.S.A., Bât. 303,
69621 *Villeurbanne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'état du carbone dans les alliages fer-chrome de* 6,3 *à* 9,5 % Cr *sur le phénomène de passivité secondaire*. Note (*) de M. **Gérard Moulin**, Mme **Louisette Priester** et M. **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes de polarisation anodique des alliages fer-chrome (de 6,3 à 9,5 %) Cr à faibles teneurs en carbone présentent un phénomène de passivité secondaire. Les variations de ΔI du pic de passivité permettent de suivre l'état et la distribution du carbone durant la transformation au chauffage $\alpha_0 \rightarrow \alpha + \gamma$ de ces alliages.

Les courbes de polarisation anodique des alliages ferreux en solution acide présentent souvent dans le domaine des potentiels qui précèdent la transpassivité un maximum d'intensité I_M, suivi d'un minimum I_m ou, tout au moins, un palier plus ou moins incliné (*fig.* 1). Ce phénomène appelé passivité secondaire est caractérisé ou bien par les potentiels

TABLEAU I

Teneurs en interstitiels des alliages fer-chrome

% Cr (poids)........ 10^{-6}	6,3	7,1	8,1	9,2	9,5
C........................	45	35	35	30	45
N........................	40	20	60	25	30
O........................	185	90	250	110	80

correspondant au maximum et au minimum, ou bien par l'amplitude $\Delta I = I_M - I_m$. Les études antérieures effectuées sur ce sujet ont attribué au carbone un rôle prépondérant dans l'apparition d'un tel phénomène; pour certains auteurs seule la quantité globale de carbone intervient, pour d'autres l'activité de cet élément diffère selon qu'il se trouve

TABLEAU II

Variation de ΔI *de passivité secondaire en fonction du traitement thermique pour diverses teneurs en chrome*

% Cr (poids)................. Traitement thermique	6,3	6,3 chargé en C	7,1	8,1	9,2	9,5
18 h 1190°C trempé................	220	100	80	100	80	200
Anisotherme (*)..................	20	–	20	–	–	–
2 mn de réversion................	60	20	40	Néant	Néant	Néant
2 h de réversion..................	140	100	50	»	»	»
3 jours de réversion..............	160	250	160	»	»	»

(*) Échantillon porté à une température située à la limite $\alpha/(\alpha + \gamma)$ puis trempé.

en solution solide ou engagé dans un carbure métallique [(1), (2), (3)]. De plus le pic de passivité secondaire ne pourrait être observé que pour certaines vitesses de déroulement du potentiel, comprises entre 500 et 300 mV/mn dans le cas du fer pur (4), supérieures à 2 500 mV/mn dans le cas des aciers inoxydables (2). D'une façon générale, la vitesse minimale serait d'autant plus élevée que la teneur en carbone est plus faible. Dans le cas

des alliages fer-chrome, ce phénomène de passivité secondaire semblerait limité pour certains auteurs ([5]) aux teneurs en chrome comprises entre 15 et 30 % alors que d'autres auteurs ([6]) l'ont observé jusqu'à 40 % en chrome.

Au cours d'une étude par la méthode potentiocinétique de la transformation au chauffage $\alpha_0 \rightarrow \alpha+\gamma$ (réversion) d'alliages fer-chrome de teneurs inférieures à 10 % en chrome et faiblement chargés en éléments interstitiels (tableau I), nous avons observé un pic de passivité secondaire dont la valeur de ΔI varie en fonction des traitements thermiques. Ce fait est d'autant plus intéressant qu'il se produit pour une vitesse de déroulement du potentiel faible (33 mV/mn). Nous avons retenu comme caractéristiques de ce phénomène les variations des ΔI car, dans le cas de nos alliages, elles sont plus significatives

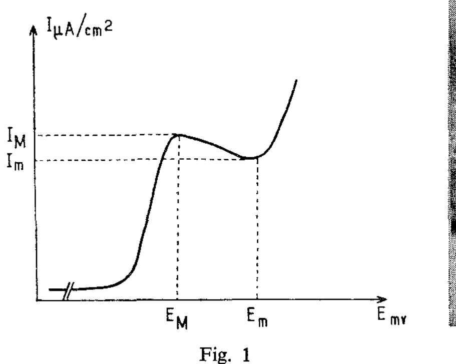


Fig. 1

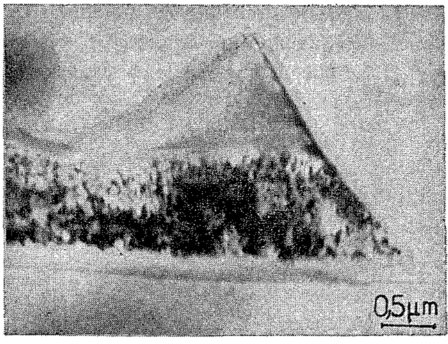


Fig. 2

Fig. 1. — Schéma d'un pic de passivité secondaire.

Fig. 2. — « Double joint » ou « ledge », enrichi en carbures $M_{23}C_6$ apparaissant dans la ferrite après traitement anisotherme à 845°C.

que celles des potentiels. En partant d'échantillons trempés depuis le haut du domaine γ, nous avons suivi l'évolution de ΔI en fonction de la durée du traitement de réversion à une température moyenne du domaine biphasé $(\alpha+\gamma)$, pour différentes teneurs en chrome. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. Notons tout d'abord qu'un pic de passivité secondaire est présent sur les échantillons trempés quelle que soit la teneur en chrome et qu'il est plus important lorsque la teneur en carbone est plus élevée (tableau I). Au-delà de 7,1 % en chrome, le phénomène disparaît dès le début du traitement de réversion, par contre pour les alliages à 6,3 et 7,1 % en chrome il persiste : ΔI passe alors par un minimum pour les traitements de courte durée puis augmente à nouveau avec les durées croissantes de réversion.

Ces résultats peuvent être interprétés en fonction de la forme et de la répartition du carbone liées aux changements de la microstructure de l'alliage. La microstructure des alliages trempés est constituée essentiellement de ferrite massive avec, pour l'alliage à 9,1 %, quelques plages de martensite en lattes; dans ces échantillons, le carbone serait réparti de façon homogène et en solution solide. Après des traitements courts à des températures voisines de la limite $\alpha/\alpha+\gamma$, la structure reste monophasée à l'échelle optique alors qu'en microscopie électronique on observe des joints élargis à grande densité de dislocations, appelés couramment « ledges » [([7]), ([8])], qui contiennent des précipités

de carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome identifiés en microdiffraction (*fig.* 2); la faible valeur de ΔI (20 mA/cm^2) correspondant à ce traitement appuie l'hypothèse que c'est bien le carbone en solution solide qui est l'un des facteurs essentiels d'apparition de la passivité secondaire. Lorsque la transformation $\alpha_0 \rightarrow \alpha+\gamma$ s'amorce, la structure obtenue après refroidissement est constituée de ferrite et de martensite formée dans les anciens grains γ. Les limites entre ces deux phases sont enrichies en précipités d'oxycarbures de chrome au début de la réversion, mais ceux-ci se dissolvent au cours des traitements thermiques prolongés, ce qui provoque l'augmentation de ΔI.

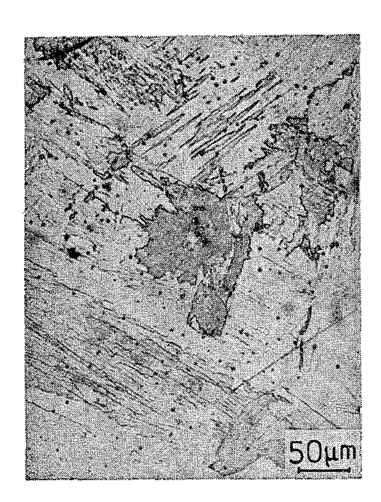


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 3. — Effet d'une addition de 20 à 30.10^{-6} de carbone sur la microstructure de l'alliage à 6,3 % Cr (à comparer avec la figure 4); structure martensitique.

Fig. 4. — Ferrite massive obtenue par trempe depuis le domaine austénitique sur un alliage à 6,3 % Cr et 40.10^{-6} de carbone.

L'examen des valeurs de ΔI pour l'alliage à 6,3 % ayant subi un chargement supplémentaire en carbone (9) de l'ordre de 20 à 30.10^{-6} fait apparaître des résultats au premier abord contradictoires. En effet, bien que le carbone reste en solution solide dans l'échantillon trempé, la valeur de ΔI est inférieure à celle obtenue précédemment. Ce n'est qu'après un traitement de trois jours à 850°C que l'écart entre les intensités I_M et I_m traduit une augmentation de la quantité de carbone dissous. Nous avons imputé ces résultats au fait que la microstructure de l'alliage plus riche en carbone est nettement martensitique après trempe (*fig.* 3) alors qu'elle était uniquement constituée de ferrite « massive » pour l'alliage à 40.10^{-6} de carbone (*fig.* 4). Par contre, après un traitement de réversion de trois jours à 850°C, les alliages sont biphasés et de microstructures identiques pour les deux teneurs en carbone. Ainsi ces observations introduisent un paramètre supplémentaire : la microstructure des alliages biphasés, dans la mesure où elle est susceptible de modifier la répartition et l'état du carbone entre les deux phases, influe sur l'importance de la passivité secondaire.

En conclusion, les variations de ΔI du pic de passivité secondaire traduisent bien l'état (en solution solide ou précipité) et la répartition du carbone et peuvent caractériser l'apparition ou non d'une précipitation de carbures (ou d'oxycarbures). Elles peuvent aider à la compréhension du rôle du carbone dans certaines transformations, dans la mesure où l'on maîtrise les autres paramètres intervenant dans le phénomène de passivité secondaire : teneur totale en carbone, teneur de l'alliage en éléments d'addition métalliques et vraisemblablement type de microstructure initiale (ferrite équiaxe, ferrite massive ou martensite). En outre, il n'est pas impensable que d'autres éléments d'impuretés telles que l'azote, l'oxygène puissent également jouer un rôle dans la passivité secondaire.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) J. Voeltzel, G. Henry, J. Plateau et C. Crussard, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 60, 1963, p. 789.
(2) A. Desestret et M. Froment, *Corrosion et Anticorrosion*, 12, n° 1, janvier 1964.
(3) A. Desestret, I. Epelboin, M. Froment, M. Keddam et P. Morel, *Electrochemica Acta*, 8, 1963, p. 433.
(4) M. Froment, Ph. Morel et I. Epelboin, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 59, n° 3, 1962.
(5) M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal, *Z. Electrochem.*, 62, 1958, p. 739.
(6) Th. Heumann et R. Schürmann, *Werkst. u. Korr.*, 12, 1961, p. 560.
(7) I. M. Bernstein et B. B. Rath, *Met. Trans.*, 4, juin 1973, p. 1545-1551.
(8) V. A. Phillips, *Acta Met.*, 11, octobre 1963, p. 1139-1150.
(9) A. M. Huntz, D. Marchive, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 24, 1973, p. 689-699.

Laboratoire de Métallurgie physique
de l'Université Paris-Sud,
associé au C.N.R.S.,
n° 177, Bât. 413,
91405 *Orsay Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Orientation des germes de recristallisation après déformation par cisaillement simple de monocristaux d'aluminium.* Note (*) de MM. **François Guise** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsque des orientations particulières sont observées dans un échantillon recristallisé, elles sont généralement expliquées par une compétition de croissance entre des germes orientés de façon aléatoire. Peu de résultats concernent l'orientation des germes eux-mêmes. Si l'on déforme un monocristal suivant un système de glissement, on observe que l'orientation des germes de recristallisation n'est pas distribuée au hasard, sans qu'il soit cependant possible de déterminer des relations précises entre les orientations de la matrice écrouie et des grains recristallisés.

Pour expliquer l'apparition des textures de recristallisation dans les métaux, deux théories ont été proposées : celle de la germination orientée et celle de la croissance orientée. Suivant la première [(1), (2)] un nombre limité d'orientations existent parmi les germes de recristallisation, et celles-ci déterminent la texture.

Suivant la seconde [(3), (4)], les orientations des germes sont quelconques, mais la croissance se fait de manière sélective.

De nombreux travaux sont venus étayer cette dernière théorie. Les orientations privilégiées qui sont ainsi retenues sont cependant le résultat de croissances très particulières : Yoshida et coll. indiquent que « on ne trouve une orientation préférentielle que s'il y a réellement une compétition de croissance entre de nombreux grains. Pour cette raison on obtient une distribution au hasard dans les essais de germination spontanée » (5).

Dans des Notes précédentes [(6), (7)], nous avons présenté des résultats concernant la déformation par cisaillement simple homogène de monocristaux orientés d'aluminium, et les conditions d'apparition de la recristallisation après écrouissage. Nous nous proposons ici d'indiquer les observations que nous avons faites sur l'orientation des grains recristallisés.

Nous citerons uniquement les résultats obtenus après cisaillement effectué sur un seul système de glissement.

Après déformation, les diagrammes de rayons X effectués sur les échantillons par la méthode de Laue en retour présentent certaines caractéristiques remarquables illustrées par la figure 1. Pour obtenir ce diagramme on a utilisé un faisceau de rayons X parallèle à la direction cisaillée $[01\bar{1}]$, le plan de glissement [111] étant placé verticalement.

On observe que :

1° l'orientation initiale du cristal est rigoureusement conservée. Le cisaillement effectué est donc pur et homogène;

2° Les taches présentent un astérisme caractéristique, orienté suivant une zone $[11\bar{2}]$.

Du fait de l'utilisation d'un diagramme en retour, une tache de diffraction reproduit presque sans déformation une section droite du cône des normales. Si φ_1 et φ_2 sont les dimensions angulaires de la trainée, respectivement parallèlement et perpendiculairement

au plan d'incidence, on détermine les dimensions angulaires du cône des normales par les formules

$$\alpha_1 = \frac{\varphi_1}{2} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{\varphi_2}{2\cos\theta}.$$

θ étant la distance angulaire de la tache considérée par rapport au centre du diagramme.

Dans le cas de la figure 1, la tache est en fait un segment, pour lequel φ_2 n'est pas perceptible par rapport à l'épaisseur du trait, et $\varphi_1 = 2°$. Au cisaillement de 30 % (correspondant à une déformation de lignes orthogonales tracées sur la surface de l'échantillon

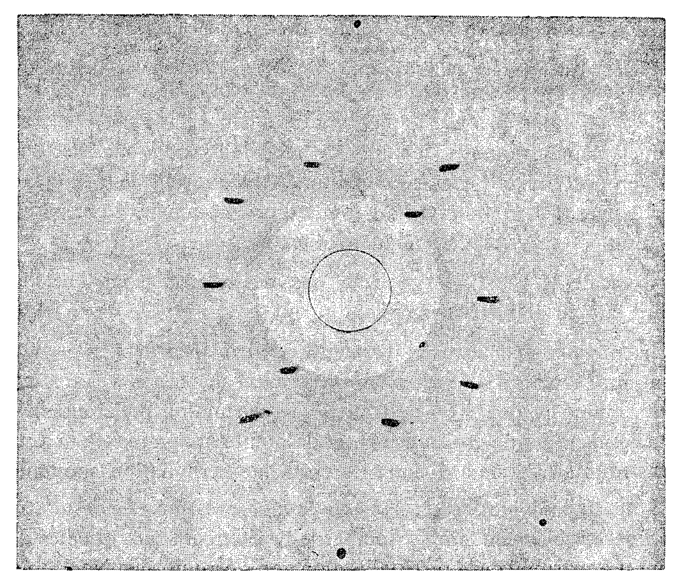


Fig. 1. — Diagramme de Laue en retour effectué suivant la direction de glissement d'un échantillon cisaillé de 30 %. Le plan de glissement (111) est placé verticalement de profil.

d'environ 17°) s'est donc superposée une très légère déformation des plans réticulaires du réseau correspondant à une rotation autour d'un axe $[11\bar{2}]$ d'une valeur sensiblement égale à 1°.

Après recristallisation, la plupart de nos échantillons étaient monocristallins tandis que ceux qui étaient partiellement recristallisés ne comportaient que rarement plus d'un germe. Ces deux observations sont en partie explicables par la petite taille des échantillons, mais nous autorisent cependant à penser que les monocristaux obtenus sont le résultat de la croissance d'un seul germe, et non d'une sélection par croissance : ils traduisent donc l'orientation des germes de recristallisation.

Pour représenter cette dernière par rapport à l'orientation de la matrice écrouie, nous avons reporté dans le diagramme stéréographique de la figure 2 tous les pôles de type $\{ 111 \}$ des cristaux. Dans ce diagramme, le diamètre vertical est parallèle au plan de glissement (111) du cristal initial tandis que le centre correspond à la direction de glissement $[01\bar{1}]$. On a fait figurer les pôles $\{ 111 \}$ de 47 germes de recristallisation.

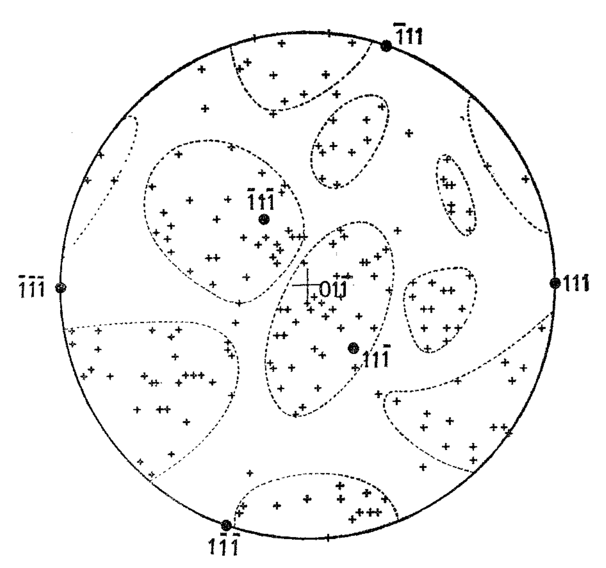


Fig. 2. — Représentation globale des pôles { 111 } des échantillons recristallisés (+). Position des pôles avant déformation (●).

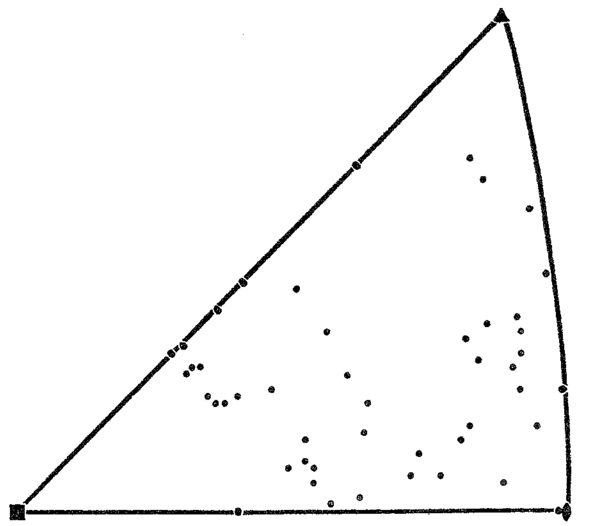


Fig. 3. — Regroupement, après recristallisation, des pôles du plan cisaillé (111).

Le diagramme montre qu'il n'existe pas de relation précise entre l'orientation de la matrice écrouie d'une part et celle des germes de recristallisation d'autre part. Cependant, étant donné le grand nombre d'échantillons étudiés, l'absence de toute relation d'orientation entre la matrice et les germes aurait dû se traduire par une répartition homogène des pôles dans le diagramme : or on constate qu'il n'en est rien et que de larges zones ne comportent qu'un petit nombre de pôles. On observe en particulier de telles zones aux extrémités du diamètre horizontal : ceci montre que dans les germes de recristallisation les plans { 111 } tendent à « fuir » le plan de glissement (111) de la matrice.

Ce résultat est illustré d'une autre manière dans la figure 3 où chaque point représente le plan cristallographique d'un germe de recristallisation qui est parallèle au plan de glissement (111) de la matrice. On voit là encore que les orientations des germes de recristallisation ne sont pas distribuées au hasard et qu'elles tendent à s'écarter de l'orientation de la matrice.

On a d'autre part déterminé les rotations qui permettent de passer du cristal écroui à chacun des germes de recristallisation. On sait que, pour chaque couple, on a 24 possibilités différentes : on a retenu seulement celle qui correspond au plus petit angle de rotation (toujours inférieur à 62^0 48′). La valeur moyenne obtenue pour les 47 échantillons est de 42°, ce qui montre de nouveau que les germes de recristallisation sont en général fortement désorientés par rapport à la matrice écrouie.

On peut rapprocher ces résultats de ceux qui avaient été obtenus antérieurement dans une étude analogue où l'on avait étudié l'orientation des germes de recristallisation dans une matrice monocristalline d'aluminium écrouie par traction (8).

(*) Séance du 15 décembre 1975.

(1) W. G. Burgers et T. J. Tiedema, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 234.
(2) W. G. Burgers, *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, (*A.S.M.*, 1965, p. 128).
(3) P. A. Beck, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 230.
(4) P. A. Beck et H. Hu, *Recrystallization, Grain Growth and Textures* (*A.S.M.*, 1965, p. 393).
(5) H. Yoshida, B. Liebmann et K. Lucke, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 51.
(6) F. Guise et C. Goux, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 175.
(7) F. Guise et C. Goux, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 503.
(8) A. Hamelin et C. Goux, *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 60, 1963, p. 85.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158, *bis cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Adaptation de la méthode d'émission acoustique à l'étude des mécanismes de fissuration au cours de l'oxydation des métaux et alliages à haute température. Application à l'oxydation du titane.* Note (*) de MM. **Christian Coddet, Jean-François Chrétien** et **Gérard Béranger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'oxydation de la plupart des métaux et alliages, des contraintes importantes sont induites dans la couche oxydée et le métal sous-jacent. Selon le mode de relâchement principal de ces contraintes, les coupes transversales de l'échantillon présentent des aspects micrographiques caractéristiques. Une étude *in situ* des modes de relâchement des contraintes par « émission acoustique » est proposée afin de déterminer plus précisément les mécanismes de la réaction d'oxydation. Les résultats enregistrés au cours de l'oxydation du titane sont présentés et rapprochés de ceux obtenus en microthermogravimétrie et en microscopie électronique à balayage.

Les réactions d'oxydation de la plupart des métaux et alliages dont l'oxyde croît préférentiellement par diffusion anionique donnent naissance à des couches d'oxydes de structures complexes. En particulier, les observations micrographiques effectuées sur des coupes transversales d'échantillons de titane et d'alliages de titane oxydés à l'air

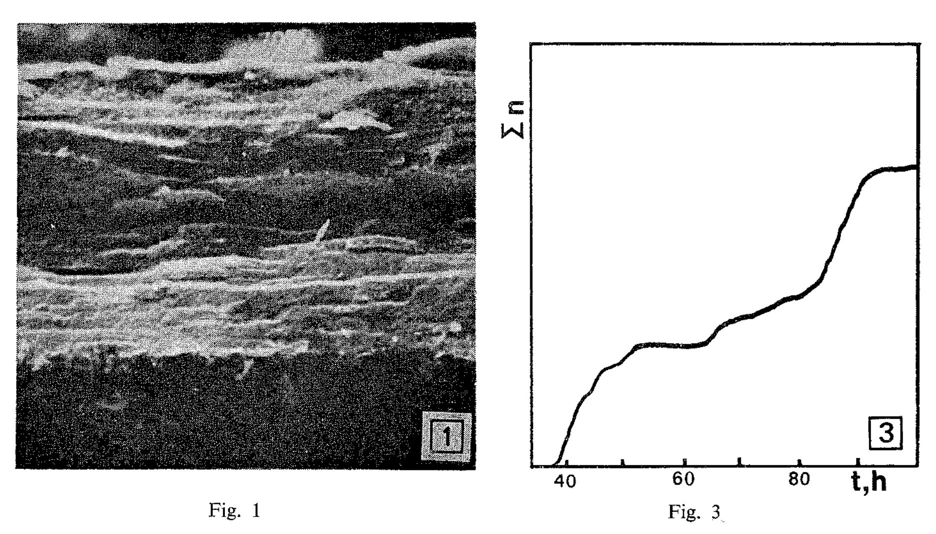


Fig. 1 Fig. 3

Fig. 1. — Coupe transversale d'un échantillon de titane oxydé pendant 80 h à la température de 860°C, $P_{O_2} = 1$ atm.

Fig. 3. — Courbe d'émission acoustique enregistrée en comptage cumulé au cours de l'oxydation d'un échantillon de titane à 860°C.

ou dans l'oxygène aux températures comprises entre 600 et 950°C révèlent une structure stratifiée de la couche oxydée, celle-ci présentant de nombreuses fissures parallèles au front réactionnel [(1), (2)] (*fig.* 1).

Des études très fines de cinétiques d'oxydation réalisées en thermogravimétrie continue ont montré que les courbes cinétiques étaient en fait constituées de nombreux stades correspondant à des accélérations successives de la vitesse d'oxydation [(1), (2)]. De ces observations, certains auteurs [(1) à (3)] ont déduit qu'au cours de sa formation,

la couche oxydée subissait des ruptures périodiques sous l'effet des contraintes engendrées pendant la croissance de l'oxyde, et ce, pour une épaisseur critique de la couche. D'autres auteurs pensent quant à eux que les ruptures se produiraient non pas dans la couche d'oxyde, mais dans le substrat métallique [(4) à (6)]; le métal fragmenté se transformant ensuite rapidement en oxyde poreux et stratifié.

Il est à remarquer que les échantillons sont toujours observés à froid, c'est-à-dire après avoir subi d'éventuelles modifications dues principalement aux différences des lois de dilatation thermique. C'est pourquoi nous avons cherché à développer une technique sensible, complémentaire de la microthermogravimétrie permettant également de suivre l'échantillon en permanence et *in situ*, et de détecter toute fissuration dans la couche d'oxyde et dans la zone métallique sous-jacente, afin d'aboutir à la connaissance des réarrangements macroscopiques qui se produisent en cours d'oxydation.

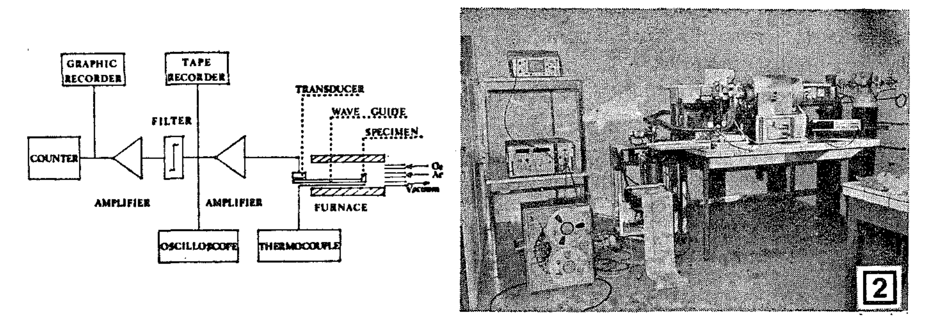


Fig. 2. — Schéma de principe et vue générale de l'appareillage.

Lorsqu'il se produit au sein d'un matériau un phénomène irréversible (déformation plastique, fissuration, etc.), il y a émission d'énergie élastique qui peut être détectée par un appareillage approprié : c'est l'émission acoustique. Les méthodes d'observation et d'analyse de cette émission acoustique sont actuellement utilisées pour l'étude des mécanismes de déformation et de rupture des matériaux [(7)-(8)]. Cependant, l'adaptation de cette méthode à l'étude de la fissuration des couches d'oxydes formées à haute température se heurte à des difficultés, en particulier parce que les températures limites d'utilisation des détecteurs existant actuellement sont peu élevées. Il a donc été nécessaire de mettre au point des « guides d'onde » qui assurent avec une atténuation acceptable, la transmission de l'énergie élastique tout en isolant thermiquement le capteur et l'échantillon. Les guides d'ondes que nous avons utilisés sont constitués par des barreaux d'acier au nickel-chrome ou d'alumine.

L'analyse de l'émission acoustique consiste en général à compter les signaux recueillis dont l'amplitude dépasse un certain seuil réglé au début de l'expérience à un niveau dépendant du bruit de fond. Les variations au cours du temps du taux de comptage sont significatives des phénomènes qui se produisent au sein du matériau étudié. Le schéma de principe et une vue générale de l'appareillage utilisé sont représentés sur la figure 2. Les courbes d'émission acoustique obtenues au cours de l'oxydation du titane par l'oxygène ont une allure complexe (*fig.* 3). On peut noter une première période sans émission, puis ensuite une période d'émission intense entrecoupée de périodes d'accalmie plus

ou moins longues pendant lesquelles l'émission est quasiment nulle. Ces courbes sont à rapprocher des enregistrements thermogravimétriques ([2]) qui présentent également de nombreux accidents.

L'émission enregistrée présente une certaine permanence (*fig.* 4) qui semble révéler que les fissurations qui peuvent se produire en cours d'oxydation ne s'effectuent pas brutalement dans une grande partie de l'échantillon, mais procèdent au contraire d'un mécanisme étalé dans le temps. De plus, il est à noter que le chauffage de l'échantillon sous vide ou sous argon avant l'oxydation, s'accompagne d'une légère émission acoustique entre

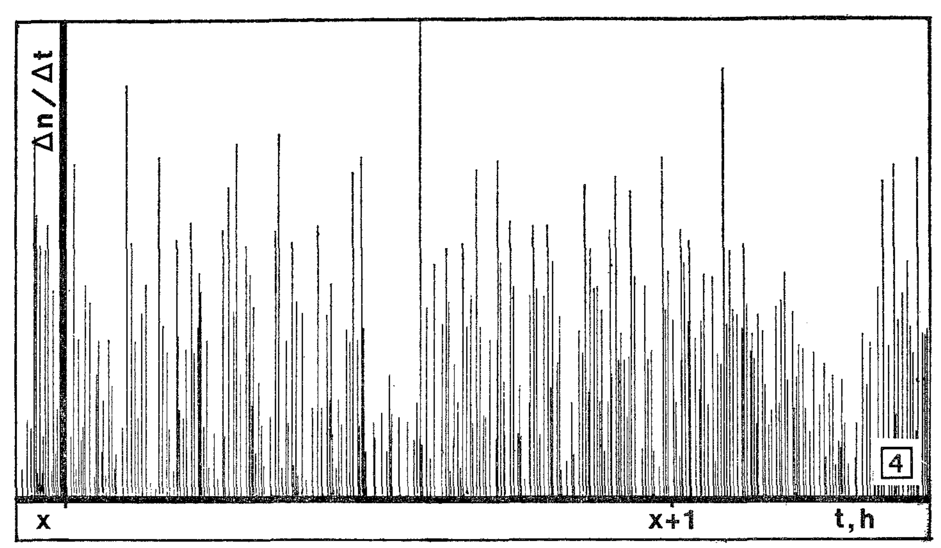


Fig. 4. — Émission acoustique enregistrée en taux de comptage au cours de l'oxydation d'un échantillon de titane à 860°C.

400 et 750°C, émission qui correspond vraisemblablement à la relaxation des contraintes créées au cours de la préparation de l'échantillon. Par contre, le refroidissement de l'échantillon s'accompagne d'une émission importante, contenant des pics très intenses. L'intensité de cette émission est fonction de la vitesse de refroidissement. Ces phénomènes permettent donc de penser que les couches observées à froid au microscope ont vu leur structure se modifier au cours du refroidissement.

Les premiers résultats apportés par ce travail confirment l'hypothèse d'une fissuration des couches d'oxyde (et éventuellement du substrat métallique) au cours de la réaction d'oxydation à haute température du titane. Cette méthode, aisément transposable à d'autres métaux et alliages, s'avère donc complémentaire de celle proposée antérieurement par Bruce et Hancock ([9]). L'analyse des signaux émis au cours du refroidissement des échantillons indique clairement que ceux-ci subissent de nombreuses modifications au cours de ce refroidissement, ce qui montre que les études *in situ* des réactions d'oxydation sont nécessaires si l'on veut en déceler sans ambiguité les mécanismes.

M. Bedouet nous a apporté sa collaboration au cours des expériences d'émission acoustique.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) P. Sarrazin et C. Coddet, *Corros. Sc.*, 14, 1974, p. 83.

(2) X. Lucas, E. A. Garcia, G. Béranger et P. Lacombe, *Proceedings of the* 25th *International Meeting of the Société de Chimie Physique*, Dijon, 8-12 juillet 1974, Elsevier, New York, 1975.

(3) G. R. Wallwork et A. E. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 10.

(4) J. Stringer, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 758.

(5) P. Kofstad, P. B. Anderson et O. J. Krudtaa, *J. Less Common Metals*, 3, 1961, p. 89.

(6) A. E. Jenkins, *Inst. Metals*, 89, 1960, p. 128.

(7) J. F. Chrétien et N. Chrétien, *Non Destructive Testing*, 8, 1972, p. 220.

(8) *Acoustic Emission*, American Society for Testing Materials, STP 505, 1972.

(9) D. Bruce et P. Hancock, *J. Inst. Metals*, 97, 1969, p. 140.

Laboratoire des Matériaux,
Département de Génie mécanique,
Université de Technologie de Compiègne,
B. P. n° 233,
60206 *Compiègne Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la chlorapatite phospho-barytique.* Note (*) de Mmes **Christine Feltin** et **Pierrette Charpin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions d'obtention de la chloroapatite phosphobarytique sont précisées. La diffractométrie des rayons X montre que sa structure est peu différente de son homologues trontique et permet de raffiner les positions des cations dans la maille.

Les apatites constituent une famille de solides qui cristallisent dans le système hexagonal (groupe d'espace $P\,6_3/m$). La chlorapatite phosphocalcique stœchiométrique, cependant, est pseudo-hexagonale : sa structure monoclinique, due à un arrangement ordonné des ions chlorure dans les tunnels, redevient hexagonale si l'ordre est détruit par la présence dans les sites des ions chlorure soit d'autres ions substitués, soit de lacunes associées à un défaut de stœchiométrie cationique. La chlorapatite phosphostrontique cristallise dans le système hexagonal et aucune forme monoclinique n'a été signalée. L'étude des structures de ces deux chlorapatites a été faite par Young et son équipe sur des échantillons monocristallins [(1), (2)]. La chlorapatite phosphobarytique est moins bien connue : le but de ce travail, effectué sur des échantillons en poudre, est d'en préciser les conditions d'obtention et d'en étudier la structure.

Deux modes préparatoires, respectivement par voie sèche et en phase aqueuse, ont été utilisés :

La préparation par voie sèche consiste en une réaction d'addition à 1 000°C du chlorure de baryum et du phosphate tribarytique :

$$3\,Ba_3(PO_4)_2 + BaCl_2 \rightarrow Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2.$$

L'homogénéité d'un mélange de poudres étant très difficile à obtenir, on utilise un léger excès de chlorure de baryum (environ 1,1 pour la quantité stœchiométrique indiquée ci-dessus). On obtient ainsi un mélange de chlorapatite barytique et de sel de baryum, ce dernier étant présent en très faible quantité.

Le traitement thermique est effectué pendant environ 50 h.

La préparation en phase aqueuse consiste en une réaction de double décomposition entre le phosphate diammonique et le chlorure de baryum :

$$10\,BaCl_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 + 6\,NH_4OH \rightarrow Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2 + 18\,NH_4Cl + 6\,H_2O.$$

Akhavan-Niaki (3) et Koutchesfehani (4) ont décrit une méthode analogue, mais, pour obtenir l'apatite pure, ils utilisaient un excès de chlorure de baryum : nous avons recherché des conditions expérimentales permettant d'introduire des quantités stœchiométriques de réactifs, afin d'éviter la présence d'impuretés telles que la baryte ou le carbonate de baryum dans le produit final.

Les échantillons sont contrôlés à l'aide de leur diagramme de poudre effectué dans une chambre de Guinier à monochromateur : ils sont, en particulier, exempts de phosphate tribarytique. Les clichés des apatites obtenues selon les deux types de préparation sont identiques.

L'affinement des paramètres de la maille hexagonale est effectué à l'aide d'un programme mis au point par Tournarie ([5]). Les valeurs obtenues sont :

$$a = 10{,}2711 \pm 0{,}0008\,\text{Å}, \qquad c = 7{,}6534 \pm 0{,}0015\,\text{Å}.$$

Les spectres d'absorption infrarouge montrent la présence, en très faible quantité, estimée largement inférieure à 1 %, d'ions carbonate probablement substitués aux ions phosphate du réseau. Aucune autre impureté n'a été décelée par cette méthode.

Cependant, les dosages chimiques ont montré que si l'apatite préparée à l'état solide correspond bien à la formule $Ba_{10}\,(PO_4)_6\,Cl_2$, l'apatite préparée en phase aqueuse présente un léger déficit en chlore : la substitution de quelques ions chlorure par des ions hydroxyle, conduisant à la formule $Ba_{10}\,(PO_4)_6\,Cl_{1,93}(OH)_{0,07}$ est l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer ce déficit. Ceci ne peut être confirmé, les ions hydroxyle étant très difficiles à déceler par absorption infrarouge, même dans l'hydroxyapatite barytique pure.

Les méthodes de dosage seront décrites de façon détaillée dans une publication ultérieure.

Dans les structures des chlorapatites calcique et strontique, les coordonnées respectives des atomes dans la maille sont proches : nous avons essayé de déterminer les variations de ces coordonnées dans le cas de l'apatite barytique, en comparant les mesures expérimentales des intensités des raies aux intensités théoriques calculées. Nous avons effectué ces calculs dans l'hypothèse de la symétrie hexagonale : en effet, Young a indiqué qu'un raffinement de la structure de la chlorapatite calcique monoclinique dans le groupe de symétrie hexagonale conduisait à un bon résultat, étant donné la parenté étroite entre les deux structures.

La mesure expérimentale est faite sur un enregistrement graphique obtenu à l'aide d'un diffractomètre à poudre utilisant la radiation K_α du cuivre. Les valeurs des angles de Bragg étudiés sont comprises entre $\theta = 5°$ et $\theta = 25°$: dans cet intervalle, trente cinq réflexions sont observées. Pour des enregistrements à faible vitesse angulaire, les profils des raies peuvent être assimilés à des triangles dont les surfaces mesurent les intensités.

Le calcul des intensités théoriques, leur comparaison avec les intensités expérimentales et l'affinement des positions atomiques sont effectués à l'aide d'un programme basé sur la méthode des moindres carrés et minimisant le facteur de reliabilité R défini par :

$$R = \frac{\sum_i |I_i\,\text{obs} - I_i\,\text{calc}|}{\sum_i I_i\,\text{calc}}.$$

La structure de l'apatite comporte 7 groupes d'atomes non congruents, soit 21 coordonnées atomiques dont 9 seulement sont fixes. La détermination complète de la structure de la chlorapatite barytique conduirait donc à préciser la valeur des 12 paramètres variables; la méthode des poudres ne permet pas de résoudre un tel problème, le nombre de réflexions étant trop restreint. En outre, la contribution du baryum, de poids atomique élevé, est prépondérante sur celle des autres atomes dans l'intensité des raies. Nous n'avons donc raffiné les coordonnées que des deux premiers groupes d'atomes non congruents qui correspondent aux cations, ces derniers occupant deux sites cristallographiques différents. Seules, la côte z de l'atome BaI (1/3, 2/3, z) et les coordonnées x et y de l'atome BaII (x, y, 1/4) ont été libérées, en considérant que les coordonnées des autres atomes sont les mêmes que dans la chlorapatite strontique. Le facteur de reliabilité obtenu est égal à 0,06. Les coordonnées des atomes métalliques dans les trois apatites sont données dans le tableau.

TABLEAU

	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (Young)		$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (Young)		$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (présent travail)
Ca I	$x = 1/3$	Sr I	$x = 1/3$	Ba I	$x = 1/3$
	$y = 2/3$		$y = 2/3$		$y = 2/3$
	$z = 0{,}0038 \pm 0{,}0002$		$z = 0{,}0009 \pm 0{,}0001$		$z = 0{,}0144 \pm 0{,}0076$
Ca II	$x = 0{,}2596 \pm 0{,}0001$	Sr II	$x = 0{,}2592 \pm 0{,}0000$	Ba II	$x = 0{,}2599 \pm 0{,}0022$
	$y = 0{,}0052 \pm 0{,}0001$		$y = 0{,}0104 \pm 0{,}0000$		$y = 0{,}0160 \pm 0{,}0030$
	$z = 1/4$		$z = 1/4$		$z = 1/4$

En dépit de la moindre précision, due à la méthode utilisée, ce tableau montre que les atomes de baryum des sites I tendent à s'écarter plus sensiblement des plans de cote 0 et 1/2 que le calcium ou le strontium. Ils pourraient alors repousser les atomes d'oxygène I et II situés dans les plans de cote 1/4, ce qui tendrait à rapprocher ceux-ci des atomes de baryum des sites II; par contre-coup, ces atomes de baryum pourraient s'écarter des plans (100), comme le confirme d'ailleurs la valeur de la coordonnée *y* donnée dans le tableau.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) P. E. Mackie, J. C. Elliott et R. A. Young, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 1840.
(2) K. Sudarsanan et R. A. Young, *Acta Cryst.*, B, 30, 1974, p. 1381.
(3) A. N. Akhavan-Niaki, *Thèse*, Paris, 1959.
(4) M. Koutchesfehani, *Annales de Chimie de Paris*, 6, 1961, p. 465.
(5) Tournarie, (*a*) *Actes du 4e Congrès international de cybernétique*, Namur, 1964; (*b*) *Actes du colloque sur les calculs cristallographiques*, Grenoble, 1965.

C.E.A. C.E.N. Saclay,
Service de Chimie physique,
B.P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*
En collaboration avec le
Laboratoire de Physico-Chimie des Solides
et des hautes Températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et Étude cristallographique des siliciures ternaires* Nb_4CrSi_3 *et* $Nb_2V_3Si_3$. Note (*) de MM. **Jean Steinmetz**, **Bernard Malaman**, **Jean-Marie Albrecht** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude à 1 200°C des alliages ternaires $Nb_5Si_{3\alpha}$-T_5Si_3 (T = Cr et V) a montré l'existence de deux phases ordonnées :

— Nb_4CrSi_3 de type D 8_m (W_5Si_3);
— $Nb_2V_3Si_3$ de type D 8_8 (Ti_5Si_3).

Dans chacune de ces structures, le métal de la première série de transition occupe préférentiellement le site le plus petit et forme des chaînes d'atomes identiques.

Le siliciure Nb_5Si_3 se présente sous deux formes allotropiques [(1), (2)] :

— α de type D 8_l (Cr_5B_3), qui existe jusqu'à 2 000°C environ,

— β de type D 8_m (W_5Si_3).

D'après H. J. Goldschmidt (3), l'alliage du chrome au niobium stabilise la phase β et celle-ci existe, à 1 000°C, dans un large domaine du système Nb-Cr-Si.

Il nous a paru utile de vérifier cette donnée et d'examiner parallèlement les alliages de $Nb_5Si_{3\alpha}$ avec V_5Si_3 qui est du type D 8_m comme Cr_5Si_3.

Les synthèses ont été réalisées dans des ampoules de quartz, sous pression réduite de tétrachlorure de silicium; ce procédé de siliciuration « activée » assure l'homogénéisation des poudres élémentaires à des températures peu élevées (800 à 900°C) et limite ainsi les risques de réactions parasites. Les produits ont été recuits pendant 100 h à 1 200°C, puis trempés.

Nb_4CrSi_3. — Dans les alliages de chrome, nous avons isolé une phase ternaire dont la composition s'écarte très peu de la formule stœchiométrique Nb_4CrSi_3; elle est en équilibre avec $Nb_5Si_{3\alpha}$ qui dissout environ 10 at % de chrome, mais pas avec Cr_5Si_3.

Nb_4CrSi_3 a été cristallisé par recuit de l'alliage $Nb_{45}Cr_{18}Si_{37}$ en présence d'iode. L'étude cristallographique a permis de retenir trois groupes spatiaux possibles : I 4/*m c m*, I 4 *c m*, I $\bar{4}$ *c* 2. L'affinement des paramètres a conduit aux valeurs suivantes :

$$a = b = 9,877 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad c = 4,934 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Ces résultats et l'analogie des clichés de poudre ont suggéré non seulement une isotypie avec la phase $Nb_5Si_{3\beta}$, mais aussi une distribution ordonnée du chrome et du niobium, compte tenu de l'existence de deux sites métalliques, T_1 et T_2, et de leurs populations respectives dans la structure de type D 8_m.

La distribution du chrome en site T_1 [4 (*b*)] et du niobium en T_2 [16 (*k*)] a été confirmée par la concordance (R = 0,10) des intensités mesurées et calculées (tableau I *a*).

$Nb_2V_3Si_3$. — L'étude des alliages au vanadium a montré l'existence d'un nouveau siliciure ternaire qui a un domaine d'homogénéité assez étroit autour de la composition stœchiométrique $Nb_2V_3Si_2$. Il est de type D 8_8 (Ti_5Si_3), avec les paramètres :

$$a = 7,306 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad c = 4,966 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

TABLEAU I *a*

	Nb_4 Cr Si_3					Nb_4 Cr Si_3			
h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}
1 1 0.....	6,984 1	–	–	–	1 6 1.....	1,542 4	1,540	34	40
0 2 0.....	4,938 5	–	–	–	1 2 3.....	1,541 3			
2 2 0.....	3,492 0	3,498	–	–	1 5 2.....	1,523 5	1,522	59	71
1 2 1.....	3,291 0	3,295	313	328	4 5 1.....	1,472 3	1,471	96	90
1 3 0.....	3,123 4	3,127	105	124	4 4 2.....	1,425 2	1,424	56	67
0 4 0.....	2,469 2	2,466	414	378	3 6 1.....	1,410 9	1,410	289	287
0 0 2.....	2,467 0				2 3 3.....	1,410 1			
2 3 1.....	2,395 0	2,394	820	850	1 7 0.....	1,396 8	1,396	200	189
3 3 0.....	2,328 0	2,327	82	105	3 5 2.....	1,396 4			
1 1 2.....	2,326 1				4 6 0.....	1,369 7	1,369	168	122
2 4 0.....	2,208 6	2,207	720	786	0 6 2.....	1,369 3			
0 2 2.....	2,207 0				1 4 3.....	1,355 9	1,355	229	165
1 4 1.....	2,155 0	2,155	1 000	1 000	2 6 2.....	1,319 5	–	–	–
2 2 2.....	2,014 9	2,014	422	333	2 7 1.....	1,308 2	–	–	–
1 5 0.....	1,937 0	1,934	–	–	3 7 0.....	1,296 9	–	–	–
1 3 2.....	1,936 0				3 4 3.....	1,263 9	–	–	–
3 4 1.....	1,833 9	–	–	–	0 8 0.....	1,234 6	1,232 4	–	–
4 4 0.....	1,746 0	1,745	–	–	0 0 4.....	1,233 5			
0 4 2.....	1,745 2				5 6 1.....	1,225 0	1,223 4	–	–
2 5 1.....	1,719 2	1,718	92	88	2 5 3.....	1,224 5			
3 5 0.....	1,692 9	–	–	–	1 7 2.....	1,215 5	1,214 8	–	–
3 3 2.....	1,693 2	–	–	–	1 1 4.....	1,214 7			
0 6 0.....	1,646 2	1,644	37	48	2 8 0.....	1,197 8	–	–	–
2 4 2.....	1,645 5				4 6 2.....	1,197 5	1,196 3	–	–
2 6 0.....	1,561 7	1,560	77	77	0 2 4.....	1,196 7	–	–	–

TABLEAU I *b*

	$V_3Nb_2Si_3$					$V_3Nb_2Si_3$			
h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	V en I_{calc} (*d*) et (*g*)	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	I_{calc} V en (*d*) et (*g*)
2 0 0.....	3,163 6	3,164	107	139	3 0 2.....	1,607 5	–	–	–
1 1 1.....	2,942 6	2,942	220	239	4 0 0.....	1,581 8	1,581	43	60
0 0 2.....	2,483 0	2,483	194	159	1 1 3.....	1,507 8	–	–	–
2 1 0.....	2,391 4	2,389	323	334	2 2 2.....	1,471 3	1,471	96	118
1 0 2.....	2,311 4	2,306	224	222	3 2 0.....	1,451 6	–	–	–
2 1 1.....	2,154 6	2,154	1 000	1 000	3 1 2.....	1,433 1	1,433	31	41
3 0 0.....	2,109 1	2,109	265	242	3 2 1.....	1,393 3	1,393	77	127
1 1 2.....	2,053 5	2,053	481	452	4 1 0.....	1,380 7	1,381	82	84
2 0 2.....	1,953 2	–	–	–	2 1 3.....	1,361 1	1,361	157	209
2 2 0.....	1,826 5	–	–	–	4 0 2.....	1,334 1	1,334	130	161
3 1 0.....	1,754 8	–	–	–	4 1 1.....	1,330 2	–	–	–
2 1 2.....	1,722 5	–	–	–	5 0 0.....	1,265 4	–	–	
2 2 1.....	1,714 2	–	–	–	3 2 2.....	1,253 1	–	–	–
3 1 1.....	1,654 6	–	–	–	0 0 4.....	1,241 5	–	–	–

Les caractéristiques de la structure permettent de supposer une distribution ordonnée des deux métaux, avec le vanadium en 6 (*g*) et le niobium en 4 (*d*); pourtant les intensités calculées dans cette hypothèse ne correspondent pas à celles mesurées sur les clichés de poudre (R = 0,54).

Seule, la distribution suivante conduit à une valeur satisfaisante du facteur résiduel : V en 4 (*d*); 2 V+4 Nb en 6 (*g*). Avec un facteur de diffusion moyen pour les atomes métalliques placés en *g*, le calcul aboutit alors à R = 0,10 (rableau I *b*).

DISCUSSION. — Dans chacune des structures de Nb_4CrSi_3 et $Nb_2V_3Si_3$, les éléments de la première série de transition occupent préférentiellement les sites les plus petits; ils y ont d'ailleurs un entourage particulier avec deux atomes identiques proches voisins, ce qui permet la formation de chaînes.

L'isotypie de $Nb_2V_3Si_3$ et Ti_5Si_3 n'est pas surprenante car la chimie structurale des composés semi-métalliques du titane est souvent intermédiaire entre celles des alliages correspondants du niobium et du vanadium. Il est tout de même remarquable que le domaine d'homogénéité du ternaire n'atteigne pas la composition $Nb_3V_2Si_3$ qui correspondrait à une distribution parfaitement ordonnée des deux métaux dans la structure $D\,8_8$.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) E. PARTHE, H. NOWOTNY et H. SCHMID, *Monatsh. Chem.*, 86, 1955, p. 385.
(2) E. PARTHE, B. LUX et H. NOWOTNY, *Monatsh. Chem.*, 86, 1955, p. 859.
(3) H. J. GOLDSCHMIDT et J. A. BRAND, *J. Less Common Metals*, 3, 1961, p. 34.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Université de Nancy I,
L.A. n° 158,
Chimie du Solide,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Transformation quadratique-cubique et distribution cationique dans les systèmes* (1-s) $CuFe_2O_4$-(s) Cu_2MO_4 : $M^{4+} = Ti^{4+}$, Ge^{4+}, Sn^{4+}. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tellier** et **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les températures de Curie des ferrites spinelles se rapportent toutes aux phases cubiques sauf lorsque $M^{4+} = Ge^{4+}$ et $s > 0,10$. Les ions Ti^{4+}, Sn^{4+} manifestent une préférence pour les sites B, les ions Ge^{4+} pour les sites A.

L'étude magnétique et structurale des ferrites mixtes de formule générale $Cu^{2+}_{1+s}\ Fe^{3+}_{2-2s}\ M^{4+}_{s}\ 0^{2-}_{4}$ a déjà été abordée et a fait l'objet de publications ([1]) : pour $M^{4+} = Ti^{4+}$, Ge^{4+} et Sn^{4+} la limite de substitution est atteinte lorsque s prend respectivement la valeur 0,10, 0,20 et 0,04. Le présent travail précise et complète les résultats précédents. La préparation des solutions solides demeure la même ([1]); à l'issue du dernier recuit, les échantillons sont refroidis depuis 800°C à la vitesse de 10°C/h.

L'analyse des courbes thermomagnétiques s'est révélée particulièrement intéressante. Les échantillons ferrimagnétiques dont la température du point de Curie est celle de la phase cubique, présentent lors du premier cycle l'augmentation d'aimantation caractéristique du ferrite cuivrique ([2]). Les cycles suivants, réversibles, mettent en évidence la transformation quadratique-cubique (tableau I) : elle s'accompagne d'une migration des ions Cu^{2+} des sites B vers les sites A.

TABLEAU I

Température de la transformation Q→C	s							
	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08	0,10
$M^{4+} = Ti^{4+}$	390	391	–	393	–	395	391	385
Ge^{4+}	390	–	–	395	–	399	409	–
Sn^{4+}	390	394	396	399	398	–	–	°C

Les températures des points de Curie antérieurement publiées ([1]) sont donc relatives à la phase cubique, pour tous les composés, exceptés ceux du système $CuFe_20_4$-Cu_2Ge0_4 qui sont toujours quadratiques pour $s > 0,10$. Tanaka et coll. ([3]) notent de même, pour le mixte $Cu_{1,2}\ Fe_{1,6}\ Ge_{0,2}\ 0_4$, une température de début de transformation cristalline (430°C) supérieure à la température du point de Curie (400°C), ce qui corrobore l'évolution de la transition $Q \rightarrow C$ particulière à ce système.

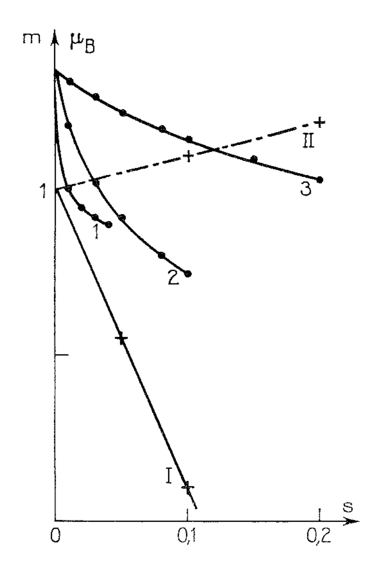
Evans et Hafner ([4]) ont vérifié la validité du couplage antiparallèle de Néel pour $CuFe_20_4$ tétragonal : les pics caractéristiques de la transition $\Delta m = 0$ ne figurent plus sur le spectre Mössbauer lors de l'application d'un champ magnétique externe. Le rapport d'occupation par le fer des sites A et B est en accord avec la distribution cationique établie par diffraction de neutrons ([5]). L'étude magnétique des mixtes quadratiques du système $CuFe_20_4$-$CuGa_20_4$ ([6]) montre que la substitution d'ions non porteurs aux ions Fe^{3+} du ferrite cuivrique ne modifie pas l'antiparallèlisme du couplage. Il paraît donc plausible de retenir le modèle colinéaire de Néel pour les ferrites mixtes, de formule générale :

$$Fe^{3+}_{1-x-y}M^{4+}_{x}Cu^{2+}_{y}\left[Fe^{3+}_{1-2s+x+y}M^{4+}_{s-x}Cu^{2+}_{1+s-y}\right]O^{2-}_{4}.$$

Le moment magnétique moléculaire à saturation s'exprime en fonction de la répartition des ions dans les sites A et [B] :

$$m = 1 + 10x + 8y - 9s.$$

La figure présente la variation de m pour les différents systèmes (les mesures sont effectuées à la température d'ébullition de l'azote liquide dans un champ magnétique de $1{,}6.10^6$ A.m^{-1}, au voisinage de la saturation). Les courbes 1, 2, 3 sont relatives à la



variation du moment expérimental des ferrites mixtes contenant respectivement les cations Sn^{4+}, Ti^{4+} et Ge^{4+}. Les courbes théoriques I et II correspondent aux distributions limites suivantes : $Fe^{3+}_1 [Fe^{3+}_{1-2s} M^{4+}_s Cu^{2+}_{1+s}]$ et $Fe^{3+}_{1-s} M^{4+}_s [Fe^{3+}_{1-s} Cu^{2+}_{1+s}] O^{2-}_4$.

L'étude cristallographique fournit la seconde équation nécessaire pour la détermination de la répartition des ions. L'emploi de la méthode de Bertaut ([7]) se justifie à condition de considérer le rapport I 400/ I 422 très sensible à la distribution ionique et pratiquement

TABLEAU II

Formule	m (μ_B)	I 400/ I 422	Cu^{2+}	Fe^{3+}	M^{4+}	[Cu^{2+}	Fe^{3+}	M^{4+}]
$Cu_{1,04}$ $Fe_{1,92}$ $Sn_{0,04}$ O_4......	0,89	3,79	0,03	0,97	–	1,01	0,95	0,04
$Cu_{1,05}$ $Fe_{1,90}$ $Ti_{0,05}$ O_4......	0,91	3,55	0,04	0,96	–	1,01	0,94	0,05
$Cu_{1,10}$ $Fe_{1,80}$ $Ti_{0,10}$ O_4......	0,75	3,42	0,08	0,92	–	1,02	0,88	0,10
$Cu_{1,20}$ $Fe_{1,60}$ $Ge_{0,20}$ O_4......	1,03	2,97	–	0,82	0,18	1,20	0,78	0,02

indépendant du paramètre d'oxygène, comme l'ont montré Ohnishi et Teranishi ([8]) dans l'étude du système Cu Fe_{2-x} Cr_x O_4. Le facteur correctif de température sur le rapport I 400/I 422 est celui adopté par ces auteurs. L'utilisation du rayonnement monochromatique Kα du cobalt, de longueur très proche de la discontinuité du fer, permet de séparer le facteur de diffusion du fer de ceux du cuivre et du germanium. Le tableau II présente les résultats obtenus dans le cas de quelques mixtes caractéristiques de chaque système.

Les répartitions cationiques sont conformes aux règles de distribution des ions tétravalents dans les spinelles : seuls ceux de faible rayon peuvent occuper les sites tétraédriques. Ainsi les ions Ge^{4+} ($r = 0{,}44$ Å) de configuration $3\,d^{10}$ manifestent une préférence pour les sites A en plus de la tendance qu'ils ont à former des liaisons semi-polaires par hybridation tétraédrique des orbitales du type sp^3. Les ions Sn^{4+}, bien que possédant une structure électronique semblable $4\,d^{10}$, occupent les sites octaédriques. Les ions Ti^{4+}, à structure de gaz rare $3\,d^0$, montrent de même une préférence pour les sites B due, comme pour les ions Sn^{4+}, à leur charge élevée et à un large rayon ionique.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) J. C. Tellier et M. Lenglet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1593 et 1864; 271, série C, 1970, p. 288.

(2) K. Stierstadt, H. Benz et H. Rechenberg, *Proc. Inter. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 609.

(3) M. Tanaka, T. Mizoguchi et Y. Aiyama, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, 1963, p. 1089.

(4) B. J. Évans et S. Hafner, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 1573.

(5) E. Prince et R. G. Treuting, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 1025.

(6) J. Lopitaux, M. Lenglet, A. Erb, M. Lensen et J. Hubsch, *J. Sol. Stat. Chem.* (en cours de parution).

(7) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.

(8) H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.

J.-C. T. :
Laboratoire des Travaux pratiques de Chimie minérale,
C 3, Bât. F,
Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris VI),
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05;

M. L. :
Institut national supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique du séléniure de gallium* Ga_2Se_3 *en fonction de la température : formes désordonnées et ordonnées. Surstructure monoclinique.* Note de Mlle **Geneviève Ghémard**, Mme **Rolande Ollitrault-Fichet** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Conditions d'obtention des diverses formes de Ga_2Se_3. Des modifications structurales liées au degré de mise en ordre des lacunes et des atomes de gallium sont mises en évidence en fonction de la température. Vers 550°C, la mise en ordre totale conduit à un réseau monoclinique B 2/*m*, surstructure d'une blende déformée de façon quadratique. Par trempe depuis l'état liquide, le désordre semble total, et le réseau est exactement cubique type blende. Dans certaines conditions de traitement thermique, apparaissent des formes présentant des défauts de réseau multiples, auxquels se superpose une mise en ordre partielle des atomes.

Plusieurs formes de Ga_2Se_3, dont une forme ordonnée, ont déjà été signalées. Mais jusqu'à présent elles n'ont fait l'objet que d'interprétations partielles, à partir de diagrammes de diffraction de rayons X, de poudres, exclusivement [(1), (2)]. Nous complétons cette étude. De plus, nous présentons ici les premiers éléments de l'étude structurale entreprise sur des monocristaux de diverses formes de Ga_2Se_3 (maille et groupe de symétrie de la surstructure). Les mailles proposées précédemment [(1) (2)] introduisent en effet, des éléments de symétrie artificiels, inhérents à la méthode d'investigation employée, le diagramme de poudre, et ne correspondent pas à la réalité.

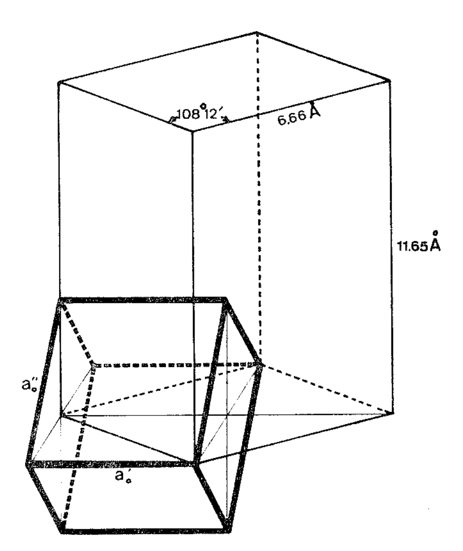
Les sesquiséléniure de gallium Ga_2Se_3 est obtenu par chauffage progressif, dans des ampoules de silice scellées sous vide, du mélange des éléments pris dans les proportions stœchiométriques. On commence le chauffage à 500°C, pour aboutir en quelques jours à 1 150-1 200°C, c'est-à-dire à une température supérieure à celle de la fusion congruente de Ga_2Se_3 [T_f = 1 010°C (1), 1 005 ± 3°C (3)]. Ainsi, le passage à l'état liquide contribue à l'obtention d'un échantillon bien homogène.

Ce composé est typiquement tétraédrique. Sa structure dérive du type de la blende, avec un réseau de gallium lacunaire (une lacune pour deux sites occupés). La mise en ordre de ces lacunes conduit à l'apparition d'une surstructure et de divers phénomènes qui se manifestent sur le diagramme de diffraction de rayons X des poudres de Ga_2Se_3 d'une façon variable en fonction du traitement thermique subi par l'échantillon.

L'étude de ces diagrammes permet, dans une première approximation, de conclure à l'existence d'un désordre total aux températures proches de celle de la fusion (échantillons obtenus par trempe énergique depuis l'état liquide). La maille est exactement cubique (a = 5,446 ± 0,005 Å), de type blende. Ga_2Se_3 se présente alors comme une masse presque noire d'éclat légèrement métallique, rouge par transparence.

En l'absence d'une trempe énergique, on assiste à une altération caractéristique des diagrammes de rayons X, certaines raies présentant des profils anormalement larges, traduisant de nombreux défauts de réseau; le paramètre cubique de la phase est alors déterminé avec une précision moindre, mais ne semble pas différent de celui de la phase trempée énergiquement. Enfin, lorsque les produits trempés sont recuits, ou lorsqu'un recuit en dessous de 750°C suit la synthèse à haute température, on obtient des diagrammes à raies sensiblement plus fines, mettant en évidence une déformation quadratique du réseau

cubique type blende, accompagnée de nombreuses raies de surstructure. L'importance de la déformation quadratique, la finesse des raies, l'intensité des raies de surstructure évoluent parallèlement et en fonction de la température. Elles sont les plus grandes aux plus basses températures de recuit, c'est-à-dire vers 550°C.



Ga_2Se_3 : maille de sous-structure quadratique (traits épais).
Maille de surstructure monoclinique (traits fins).

Elles disparaissent par un nouveau chauffage au-dessus de 800°C, le diagramme de diffraction se rapprochant alors beaucoup de celui de la blende obtenue par trempe.

Les paramètres du sous-réseau quadratique de Ga_2Se_3 recuit 7 jours à 550°C sont :

$$c = a'_0 = 5{,}410\,\text{Å}, \qquad a = a''_0 = 5{,}492\,\text{Å}.$$

Étude sur monocristaux. — Tout d'abord, nous avons essentiellement isolé et étudié, sur une chambre de Weissenberg, deux cristaux provenant de préparations de Ga_2Se_3, recuites l'une deux mois à 800°C, l'autre 8 jours à 550°C.

— Le premier cristal, d'une taille de $400 \times 200 \times 200\ \mu^3$ environ, conduit à un réseau réciproque dont les nœuds sont caractérisés, sur les clichés d'oscillation et sur les clichés de Weissenberg, par des réflexions rigoureusement uniques, mais dont certaines bien que fortes, sont larges et de contour diffus. L'ensemble de ces réflexions donne un réseau parfaitement cubique de type blende. Cette étude sur monocristal ne nous renseigne pas davantage que l'examen des diagrammes de poudre, mais elle reste en faveur de l'hypothèse de défauts multiples et peut-être de microdomaines, dont nous commençons l'étude par microscopie électronique.

— Le second cristal, de dimensions approximatives $180 \times 150 \times 100\ \mu^3$, est isolé d'un échantillon provenant du recuit à 550°Cd 'une préparation de Ga_2Se_3 préalablement trempée depuis l'état liquide. On vérifie sur le diagramme de poudre de cette préparation l'existence de raies de sous-structure, toutes fines, du sous-réseau quadratique (type blende déformée), et de raies de surstructure relativement intenses.

Après de multiples essais, le cristal est orienté suivant un axe binaire de la surstructure, qui correspond à un paramètre $c = 3\,a''_0\sqrt{2}/2$ c'est-à-dire que l'on observe deux strates intermédiaires, composées uniquement de réflexions de la structure complémentaire, entre deux strates de sous-structure successives et que ces strates sont symétriques par rapport à la strate équatoriale.

MAILLE DE SURSTRUCTURE. GROUPE DE SYMÉTRIE. – Nous avons alors isolé et enregistré les strates $h\,k\,0$, $h\,k\,1$, $h\,k\,2$ et $h\,k\,3$ de la surstructure avec le rayonnement K_α du cuivre. La maille cristalline est monoclinique, avec pour paramètres :

$$a = b = 6{,}66\,\text{Å} = \sqrt{a_0'^2 + \left(\frac{a''_0}{2}\right)^2},$$

$$c = 11{,}65\,\text{Å} = 3\,a''_0\,\frac{\sqrt{2}}{2},$$

$$\gamma = 108^\circ\,12',$$

$$V = 3\,V_0 \qquad (V_0 = \text{volume de la maille de sous-structure}).$$

La figure représente les orientations respectives de la maille de la sous-structure et de celle de la surstructure. Les conditions d'existence des réflexions observées, en tenant compte de toutes les réflexions (sous-structure et structure complémentaire), s'écrivent :

$$\begin{array}{ll} h\,k\,l, & h+l = 2\,n, \\ h\,k\,0, & k = 2\,n\ (h = 2\,n), \\ 0\,0\,l, & (l = 2\,n). \end{array}$$

Elles conduisent sans ambiguïté au groupe de symétrie B b n° 9 des *Tables Internationales de Cristallographie.*

La maille ainsi décrite, contient quatre unités formulaires Ga_2Se_3 ($d = 4{,}95$ g.cm^{-3}).

Une étude de la surstructure par affinement à partir des intensités des réflexions mesurées avec un diffractomètre automatique est entreprise.

Nous avons, d'autre part, isolé des cristaux de préparations de Ga_2Se_3 ayant subi un recuit vers 650°C, et qui montrent sur les strates de Weissenberg obtenues dans les mêmes conditions que précédemment, à la fois des réflexions de sous-structure soit floues soit fines et des réflexions de surstructure assez faibles, conduisant à la même maille monoclinique mais associées à de nombreuses autres réflexions qui ne peuvent trouver d'explication que par des phénomènes de macle, par exemple.

En conclusion, cette étude tend à montrer que les diverses formes de Ga_2Se_3 se distinguent les unes des autres par la mise en ordre plus ou moins grande des atomes de gallium et des lacunes, d'une part, et par l'existence de défauts de réseau d'autre part. La forme blende obtenue par trempe depuis l'état liquide semble présenter un désordre total des atomes et des lacunes. Elle est métastable à la température ordinaire. La forme monoclinique, surstructure d'une blende quadratique, provient par contre de la mise en ordre totale de ces atomes, vers 550°C. C'est la forme normalement stable à la température ambiante. Le degré de mise en ordre dépend de la température et tend vers zéro à 800°C. Il existe, dans certaines conditions de traitement thermique, des formes

pour lesquelles on observe des réflexions de diagrammes de rayons X floues, en relation avec des défauts de réseaux répétés; à ces derniers peuvent se superposer des phénomènes de mise en ordre. Mais, dans ce cas, les défauts semblent empêcher la mise en ordre totale des atomes de gallium, car des recuits prolongés ne permettent pas le développement de la surstructure et l'apparition de la forme monoclinique bien cristallisée.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) L. S. PALATNIK et E. K. BELOVA, *Inorg. Mat.*, 1, 1965, p. 11.
(2) R. ÉHOLIE, *Thèse*, Abidjan, 1971.
(3) H. SUZUKI et R. MORI, *Jap. J. Appl. Phys.*, 13, 1974, p. 3.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
L.A. 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Paris-Luxembourg,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence et étude radiocristallographique de quelques antimonites alcalins.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Sauvage**, **Philippe Maraine** et **Guy Perez**, présentée par M. Georges Champetier.

Les antimonites alcalins isolés par la méthode des flux ou par synthèse hydrothermale sont : $LiSbO_2$ orthorhombique (a = 4,068 Å, b = 9,790 Å, c = 5,650 Å) de groupe spatial $P\,m\,m\,n$ ou $P\,2_1\,m\,n$, $NaLi_2Sb_3O_6$ quadratique (a = 10,060 Å, c = 14,240 Å) de groupe d'espace $I4_1/a\,m\,d$, $NaSb_5O_8$ triclinique (a = 9,638 Å, b = 7,291 Å, c = 7,172 Å, α = 85,44°, β = 105,80°, γ = 106,11°), KSb_3O_5 monoclinique (a = 7,505 Å, b = 13,946 Å, c = 7,860 Å, β = 126,43°) de groupe d'espace $P\,2_1/c$.

Les composés oxygénés de l'antimoine III et des métaux alcalins ont été étudiés par Scholder et Merbeth ([1]); ces auteurs ont caractérisé un certain nombre de phases sans en préciser les données structurales. Dans une Note précédente ([2]), nous avons caractérisé trois antimonites $NaSbO_2$, $Na_2Sb_4O_7$ et $NaSb_3O_5$, H_2O.

TABLEAU I

($LiSbO_2$)

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\,k\,l$
10	5,62	5,65	0 0 1
60	4,87	4,895	0 2 0 0 1 1
25	3,743	3,757	1 1 0
20	3,697	3,700	0 2 1
100	3,292	3,301	1 0 1
12	3,123	3,128	1 1 1
80	2,825	2,825	0 3 1 0 0 2
40	2,736	2,737	1 2 1
2	2,712	2,714	0 1 2
70	2,543	2,546	1 3 0
20	2,447	2,447	0 4 0 0 2 2
2	2,321	2,321	1 3 1 1 0 2
15	2,260	2,258	1 1 2
8	2,137	2,136	0 2 2
2	2,097	2,097	1 2 2
65	2,034	2,034	2 0 0
4	1,913	1,914	2 0 1
25	1,892	1,891	1 3 2
25	1,877	1,878	2 2 0 2 1 1
25	1,852	1,850	0 5 1 0 4 2
5	1,782	1,782	2 2 1
15	1,765	1,764	1 5 0
4	1,710	1,709	1 0 3
2	1,684	1,685	1 5 1 1 4 2
35	1,651	1,651	2 3 1 2 0 2
15	1,634	1,632	0 6 0
10	1,610	1,609	0 5 2
12	1,565	1,564	2 4 0 2 2 2

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence une quatrième phase dans le système Na_2O-Sb_2O_3 et étendu notre étude aux systèmes Li_2O-Sb_2O_3 et K_2O-Sb_2O_3. Les phases cristallisées ont été isolées en opérant soit sur des solutions aqueuses portées à ébullition sous reflux ou sous pression hydrothermale vers 350°C dans un appareillage décrit précédemment ([3]) soit par la méthode des flux utilisée par ailleurs pour préparer l'antimonite de magnésium ([4]). Toutes ces méthodes fournissent facilement des monocristaux. Les spectres de diffraction ont été obtenus avec le rayonnement K_α du cuivre. Pour chaque phase, nous avons calculé le volume moyen de l'atome d'oxygène, en attri-

buant au doublet inerte de l'atome d'antimoine un volume équivalent à celui d'un atome d'oxygène; les valeurs ainsi trouvées sont en accord avec celles obtenues dans les autres structures comportant l'antimoine trivalent ([5]).

TABLEAU II

($NaLi_2Sb_3O_6$)

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	*h k l*
10	8,18	8,220	0 1 1
60	5,01	5,033	0 2 0
100	3,554	3,558	2 2 0
40	3,263	3,265	0 3 1
40	2,901	2,906	0 2 4 1 3 2
60	2,732	2,740	0 3 3 2 3 1
35	2,510	2,517	0 4 0 2 2 4
8	2,396	2,406	2 3 3 1 4 1
4	2,238	2,249	3 3 2 2 4 0
2	2,166	2,171	1 4 3
2	2,137	2,146	2 4 2
2	2,046	2,055	0 4 4
20	1,988	1,994	0 5 1 2 3 5
10	1,842	1,853	1 4 5 0 5 3
15	1,730	1,739	0 3 7 2 5 3
30	1,675	1,678	3 3 6
10	1,645	1,644	2 3 7
2	1,588	1,592	4 4 4 2 2 8 2 6 0

LE COMPOSÉ $LiSbO_2$. — En 1965, G. Jander et H. J. Hartmann ([6]), étudiant les réactions de Sb^{3+} en solution aqueuse, ajoutent $LiNO_3$ à une solution de Sb_2O_3 dissout dans NaOH (6 N), et signalent pour la première fois la formation de $LiSbO_2$; ce composé a été isolé par plusieurs voies différentes :

TABLEAU III

($NaSb_5O_8$)

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	*h k l*
80	4,930	4,931	0 1 1
50	4,480	4,473	2 0 0
30	4,348	4,340	2 $\bar{1}$ 0
70	3,467	3,454	0 0 2
8	3,390	3,383	2 1 0
8	3,346	3,348	$\bar{1}$ 2 1
60	3,213	3,203	2 $\bar{2}$ 0
80	3,158	3,155	2 0 $\bar{2}$
55	3,114	3,117	0 2 $\bar{1}$
40	3,087	3,091	0 1 $\bar{2}$
80	3,010	3,009	1 2 0
100	2,989	2,982	3 0 0
40	2,690	2,689	2 1 $\bar{2}$
15	2,640	2,642	1 $\bar{2}$ $\bar{2}$
4	2,600	2,607	2 $\bar{2}$ $\bar{2}$
10	2,470	2,465	0 2 2
4	2,315	2,317	4 $\bar{1}$ 0
6	2,290	2,286	2 $\bar{1}$ 3
6	2,220	2,220	2 2 1 4 $\bar{1}$ $\bar{2}$
6	2,175	2,178	1 2 2
40	2,095	2,100	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 3
6	2,060	2,057	1 $\bar{3}$ $\bar{2}$
8	2,040	2,038	4 $\bar{1}$ 1
8	2,020	2,020	3 2 0
40	1,992	1,993	$\bar{3}$ 3 2
80	1,939	1,939	3 $\bar{3}$ 1
80	1,788	1,788	5 0 0

— réaction entre Li_2O et Sb_2O_3 sous atmosphère d'azote à 670°C, le refroidissement lent conduit à une poudre;

— synthèse hydrothermale à 350°C des mélanges Li_2CO_3-Sb_2O_3-LiCl-H_2O. Un refroidissement lent donne des cristaux déformés peu exploitables;

— par la méthode des flux, lors d'essais infructueux de préparation d'antimonite de calcium dans le mélange eutectique LiCl-KCl, conduisant systématiquement à la formation de monocristaux identifiés à $LiSbO_2$. En effet, CaO très soluble dans l'eutectique fondu est dissocié : le calcium est fixé par l'ion chlorure, favorisant la formation de $LiSbO_2$ ([7]).

Des monocristaux de qualité sont facilement isolables en éliminant le flux par lavage à l'eau. L'étude du monocristal sur chambre de Weissenberg conduit aux paramètres a = 4,068 Å, b = 9,790 Å, c = 5,650 Å, les conditions d'existence des réflexions sont

TABLEAU IV

(KSb_3O_5)

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{cacl} (Å)	$h\ k\ l$	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k$
20	6,970	6,973	0 2 0	20	3,076	3,073	2 2 $\bar{2}$
6	6,127	6,147	1 1 $\bar{1}$	4	3,054	3,053	0 4 1
20	6,018	6,038	1 0 0	100	3,020	3,019	{ 1 4 0 / 2 0 0
15	5,732	5,760	0 1 1				
20	4,675	4,684	0 2 1	20	2,991	2,995	1 3 $\bar{2}$
25	4,558	4,566	1 2 0	15	2,975	2,830	0 2 2
20	3,907	3,915	1 0 $\bar{2}$	20	2,765	2,771	2 2 0
18	3,842	3,846	1 3 $\bar{1}$	6	2,752	2,757	2 3 $\bar{2}$
20	3,763	3,769	1 1 $\bar{2}$	20	2,452	2,456	1 4 1
4	3,486	3,486	0 4 0	20	2,340	2,342	0 4 2
6	3,412	3,414	1 2 $\bar{2}$	15	2,249	2,252	3 1 $\bar{3}$
60	3,323	3,325	2 1 $\bar{2}$	15	2,205	2,203	3 3 $\bar{2}$
4	3,160	3,162	0 0 2	18	2,060	2,059	1 3 2
60	3,084	3,084	0 1 2	20	1,743	1,743	3 4 0

compatibles avec les groupes d'espace P $m\ m\ n$, D_{2h}^{13} ou P $2_1\ m\ n$, C_{2v}^{7}. La densité calculée (4,74) est en accord avec les mesures expérimentales (4,72); elle conduit à quatre motifs $LiSbO_2$ par maille. Le volume moyen de l'atome d'oxygène est de 18,75 $Å^3$. La détermination de la structure est en cours. Les distances réticulaires mesurées et calculées figurent dans le tableau I. Aucune isotypie n'a pu être relevée avec les composés de formule $LiBO_2$ avec B^{III} = Bi, Fe, Cr, Al.

LE COMPOSÉ $NaLi_2Sb_3O_6$. — Il cristallise à partir de solutions aqueuses maintenues à ébullition sous reflux pendant 6 jours; l'analyse quantitative confirme la composition. Les cristaux de forme octaèdrique dont les sommets sont tronqués, ont été collés selon un sommet et étudiés sur chambre de Weissenberg. La maille est quadratique de paramètres a = 10,066 Å, c = 14,243 Å. Ces derniers ont été affinés par mesures sur diffractomètre automatique. Les conditions d'existence des réflexions sont compatibles avec le groupe d'espace I $4_1/a\ m\ d$, D_{4h}^{19}, la maille renferme huit motifs, (d_{calc} = 4,59, d_{obs} = 4,50). Le volume moyen de l'atome d'oxygène est de 20,04 $Å^3$. Les distances réticulaires sont rassemblées dans le tableau II.

LE COMPOSÉ $NaSb_5O_8$. — Il est obtenu anhydre sous forme de monocristaux par synthèse hydrothermale à 350°C, après un refroidissement lent (5°C, h^{-1}). La maille triclinique a les paramètres suivants : a = 9,638 Å, b = 7,291 Å, c = 7,172 Å, α = 85,44°, β = 105,60°, γ = 106,11°. Ces derniers ont été confirmés par mesures sur diffractomètre automatique; le nombre de motifs par maille est de deux, la densité calculée (5,41) est

en accord avec la densité mesurée (5,36). La mesure des intensités sur diffractomètre automatique a permis d'établir, par différents tests, que la maille est centrosymétrique, la structure cristalline qui fera l'objet d'une prochaine publication, a confirmé le groupe d'espace P $\bar{1}$. Le volume moyen de l'atome d'oxygène est de 17,92 $Å^3$. Les distances réticulaires sont rassemblées dans le tableau III.

Le composé KSb_3O_5. — Il est issu d'une solution aqueuse de composition pondérale Sb_2O_3 (20 %) KOH (35 %) portée à ébullition sous reflux dans un ballon en acier inoxydable pendant 4 h. Après filtration à chaud, on isole des cristaux transparents de forme prismatique. Une étude sur chambre de Weissenberg permet de conclure à une maille monoclinique de paramètres : a = 7,505 Å, b = 13,946 Å, c = 7,860 Å, β = 126,43°, les conditions d'existence des réflexions sont compatibles avec le groupe $P\,2_1/c$, C_{2h}^5. Le nombre de motifs par maille est de quatre, la densité calculée (4,86) est en accord avec la densité mesurée (4,84). Le volume moyen de l'atome d'oxygène est de 20,68 $Å^3$. Les distances réticulaires sont rassemblées dans le tableau IV. La mesure des intensités sur diffractomètre automatique a permis d'établir la structure cristalline qui fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) R. Scholder et H. Merbeth, *J. Prakt. Chem.*, 4, n° 5, 1958, p. 260.
(2) C. Giroux-Maraine, P. Maraine et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 705.
(3) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, *Fr.* 1961, p. 345.
(4) C. Giroux-Maraine et G. Perez, *Rev. Chim. Min.*, 12, 1975, p. 427.
(5) J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åström, *J. Sol. State Chem.*, 13, 1975, p. 142.
(6) G. Jander et H. J. Hartmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 339, nos 5-6, 1965, p. 248.
(7) G. Charlot et B. Tremillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus* (*Monographies de Chimie minérale*, Gauthier-Villars, Paris, 1963).

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
6, boulevard de Broglie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Polymorphisme de* Cs_2MoO_4 *et* Cs_2WO_4. *Étude par analyse thermique et radiocristallographie.* Note (*) de MM. **Denis Bodo** et **Henri Kessler,** présentée par M. Georges Champetier.

D'après l'analyse thermique différentielle et la radiocristallographie à température variable, la variété orthorhombique de Cs_2MoO_4 et de Cs_2WO_4 existe jusqu'à 575 ± 3 et 536 ± 4°C respectivement. A température plus élevée, apparaît une forme hexagonale comme pour K_2MtO_4 et Rb_2MtO_4 (Mt = Mo, W). Les paramètres sont pour Cs_2MoO_4 à 610 ± 3°C : $a = 7{,}19 \pm 0{,}01$ Å; $c = 9{,}26 \pm 0{,}01$ Å et pour Cs_2WO_4 à 570 ± 3°C : $a = 6{,}82 \pm 0{,}01$ Å; $c = 8{,}82 \pm 0{,}01$ Å.

La caractérisation des produits de réaction du césium gazeux avec les oxydérivés MtO_2, MtO_3 et Cs_2MtO_4 (Mt = Mo, W) solides [(1), (2)], nous a amenés à examiner le polymorphisme de Cs_2MoO_4 et de Cs_2WO_4 par analyse thermique différentielle et radiocristallographique.

La structure cristalline de la variété « température ordinaire » est isotype de celle de K_2SO_4 orthorhombique (3). La position des atomes lourds a été déterminée sur poudre par Kools et coll. (4), pour les deux métallates; plus récemment, Gonschorek et coll. (5) ont confirmé la structure de Cs_2MoO_4 à partir d'un monocristal.

Les paramètres à 25°C et le groupe spatial sont (4) :

	a	*b*	*c*
Cs_2MoO_4	6,551 Å	11,586 Å	8,499 Å
Cs_2WO_4	6,598	11,647	8,513
Groupe spatial	D_{2h}^{16}	P *m c n*	

Avec un choix d'axes différent, pour Cs_2MoO_4, Gonschorek et coll. (5) trouvent $a = 11{,}608$ Å; $b = 6{,}562$ Å; $c = 8{,}510$ Å; groupe spatial P *c m n*.

Plusieurs auteurs ont mis en évidence le polymorphisme des deux métallates par méthode thermique. Le tableau I rassemble les valeurs des températures de transition reportées avec les diverses techniques utilisées.

Nous avons préparé Cs_2MoO_4 et Cs_2WO_4 par chauffage d'un mélange stoechiométrique des trioxydes MtO_3 et de carbonate de césium (produits « Merck » : MoO_3 « pour analyse »; Cs_2CO_3 « très pur », séchés à 150°C; WO_3 calciné à 500°C), en creuset de platine à 850°C jusqu'à poids constant. Le retour à la température ambiante se fait en 30 mn environ. La perte de masse observée correspond à la valeur théorique à moins de 1 % près et l'analyse chimique sur les solutions aqueuses des produits de réaction confirme les compositions attendues (spectrophotométrie de flamme du césium, gravimétries de l'oxinate molybdique et du tungstate de calcium).

Les deux métallates, hygroscopiques, sont conservés et étudiés sous atmosphère anhydre. Leur cliché Debye-Scherrer est en très bon accord avec celui de la variété orthorhombique publié par Kools et coll. (4).

Par A.T.D., sur « Thermoanalyseur Mettler », avec une loi de chauffe de $10°C.mn^{-1}$ des effets endothermiques, réversibles au refroidissement, apparaissent à 577 ± 2 et 535 ± 2°C pour Cs_2MoO_4 et Cs_2WO_4 respectivement (tableau I). Pour le premier, nous ne constatons pas d'effet thermique supplémentaire aux environs de 450°C, contrairement à certains auteurs. L'analyse radiocristallographique confirme cependant notre observation.

TABLEAU I

Technique	Température de transition (°C)		Température de fusion (°C)	Références
Cs_2MoO_4				
A.T. refroid	425	547	936	(6)
A.T. refroid	445	565	936	(7)
A.T.D. échauff.	409-476	540	925	(8)
A.T.D. échauff.	470	585	–	(9)
A.T.D. refroid	475	580	–	(9)
A.T.D. échauff	455	564	933	(10)
A.T.D. échauff	–	572	940	(11)
Cal	–	572	–	(12)
A.T.D. échauff	–	577 ± 2	930 ± 2	(Ce travail)
R.X.	–	575 ± 3	–	(Ce travail)
Cs_2WO_4				
A.T	500-502	520	958 ± 2	(13)
A.T. refroid	–	542	953	(6)
A.T.D. échauff	–	512	–	(10)
A.T.D. échauff	–	535 ± 2	950 ± 2	(Ce travail)
R.X.	–	538 ± 3	–	(Ce travail)

A.T., Analyse thermique; A.T.D., Analyse thermique différentielle; Cal., Calorimétrie; R.X, Radiocristallographie.

TABLEAU II

Cs_2MoO_4

T = 610 ± 3°C; Co K_α;
a = 7,19 ± 0,01 Å; c = 9,26 ± 0,01 Å

I_{rel}	$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{calc}
35	1 0 1	5,16	5,17
20	0 0 2	4,61	4,63
90	1 0 2	3,72	3,72
100	1 1 0	3,60	3,60
4	1 1 2	2,838	2,840
5	1 0 3	2,768	2,766
70	2 0 2	2,586	2,584
10	0 0 4	2,331	2,315
30	3 0 0	2,082	2,076
15	1 1 4	1,945	1,946
10	2 2 0	1,800	1,798
5	3 1 1	1,697	1,698
10	3 1 2	1,618	1,618
15	1 0 1	4,90	4,91

Cs_2WO_4

T = 570 ± 3°C; Co K_α;
a = 6,82 ± 0,01 Å; c = 8,82 ± 0,01 Å

I_{rel}	$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{calc}
15	0 0 2	4,41	4,41
100	1 0 2	3,53	3,53
80	1 1 0	3,41	3,41
40	1 1 2	2,694	2,698
25	2 0 2	2,450	2,454
5	2 1 0	2,228	2,232
35	2 0 3	2,081	2,084
30	2 1 2	1,989	1,992
7	3 0 0	1,966	1,969
9	1 1 4	1,849	1,852
12	3 0 2	1,795	1,798
6	2 2 0	1,702	1,705
2	2 2 1	1,671	1,674
2	2 2 2	1,589	1,590

Les écarts entre les résultats des divers auteurs pourraient provenir de différences d'origine et de traitements antérieurs des produits ainsi que des techniques et des conditions opératoires employées pour les mesures.

L'étude radiocristallographique est réalisée sur poudre en chambre « C.G.R. » à atmosphère contrôlée et température variable, adaptée sur un goniomètre « Philips » à axe horizontal. L'évolution thermique des produits est suivie entre 20 et 650°C. Les températures de transitions cristallines, réversibles, relevées par cette technique sont de 575 ± 3 et 538 ± 3°C (tableau I), en assez bon accord avec nos résultats A.T.D.

Les spectres obtenus à une température supérieure aux températures de transition (tableau II) sont indexables dans le système hexagonal comme pour les variétés « haute température » de K_2CrO_4 (14), K_2MtO_4 (15) et Rb_2MtO_4 (16), ainsi que celles des sulfates K_2SO_4 (17), Rb_2SO_4 (18), Cs_2SO_4 (19) et d'autres substances de formule générale A_2XO_4 (17). Le groupe spatial et la structure cristalline restent à préciser pour la plupart des composés [(20), (21)].

Les paramètres de la maille hexagonale sont donnés dans le tableau III avec ceux d'autres métallates alcalins.

TABLEAU III

	a	*c*	*c/a*	T	Référence
K_2MoO_4	6,26 Å	7,89 Å	1,26	500°C	(15)
	6,331	8,07	1,27	480	(16)
Rb_2MoO_4	6,541	8,445	1,29	520	(16)
Cs_2MoO_4	7,19 ± 0,01	9,26 ± 0,01	1,29	610 ± 3	(Ce travail)
K_2WO_4	6,30	7,92	1,26	500	(15)
	6,365	8,07	1,27	485	(16)
Rb_2WO_4	6,568	8,411	1,28	495	(16)
Cs_2WO_4	6,82 ± 0,01	8,82 ± 0,01	1,29	570 ± 3	(Ce travail)

Pour Cs_2MoO_4, il n'apparaît pas de transition supplémentaire entre 20 et 575°C, se manifestant sur certaines courbes publiées [(8), (9)] par un pic A.T.D., d'importance d'ailleurs variable vers 465 à 476°C. La variation, en fonction de la température, des paramètres *a*, *b* et *c* de la maille orthorhombique « basse température » est linéaire aux erreurs près.

De même que Rb_2MoO_4, le molybdate et le tungstate de césium ne semblent donc pas présenter de structure hexagonale « modulée » contrairement à ce qui a été observé pour K_2MoO_4, K_2WO_4 et Rb_2WO_4 entre 305 et 440, 370 et 435, 390 et 460°C respectivement (21).

De manière générale, les formes hexagonales de composés de formule A_2XO_4 peuvent être stabilisées, par exemple par des substances de même formule ou, mieux, différente, insolubles dans la variété « basse température » et devant précipiter lors de la transformation (22). La stabilisation peut aussi se faire dans certains cas par action de vapeurs de métaux alcalins (15).

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) H. KESSLER, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Strasbourg, 1966.
(2) C. RINGENBACH, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Strasbourg, 1970.
(3) M. GAULTIER et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 105, citant les références antérieures.
(4) F. W. N. M. KOOLS, A. S. KOSTER et G. D. RIECK, *Acta Cryst.*, sect. B, 26, 1970, p. 1974.
(5) W. GONSCHOREK et T. HAHN, *Z. Kristallogr.*, 138, 1973, p. 167.
(6) O. SCHMITZ-DUMONT et A. WEEG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 139.
(7) R. G. SAMUSEVA, R. M. ZHARKOVA et V. E. PLYUSHCHEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9, 1964, p. 1444.
(8) V. I. SPITZYN et I. M. KULESHOV, *Zhur. Obshchei Khim.*, 21, 1951, p. 408.
(9) I. M. KULESHOV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 2011.
(10) R. SALMON et P. CAILLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1569.
(11) H. R. HOEKSTRA, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9, 1973, p. 1291.
(12) D. R. FREDRICKSON et M. G. CHASANOV, *Anal. Calorim.*, 3, 1974, p. 723.
(13) V. I. SPITZYN, *Zhur. Obshchei Khim.*, 17, 1947, p. 11.
(14) C. W. F. T. PISTORIUS, *Z. Phys. Chem.*, 35, 1962, p. 109.
(15) H. KESSLER, A. HATTERER et C. RINGENBACH, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 815.
(16) A. W. M. VAN DEN AKKER, A. S. KOSTER et G. D. RIECK, *J. Appl. Cryst.*, 3, 1970, p. 389.
(17) M. A. BREDIG, *J. Phys. Chem.*, 46, 1942, p. 747.
(18) G. PANNETIER, D. TABRIZI et M. GAULTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1273.
(19) D. TABRIZI, M. GAULTIER et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 935.
(20) W. EYSEL et T. HAHN, *Z. Kristallogr.*, 131, 1970, p. 322.
(21) A. J. VAN DEN BERG, F. TUINSTRA et J. WARCZEWSKI, *Acta Cryst.*, sect. B, 29, 1973, p. 586.
(22) M. A. BREDIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2355.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue* A.-*Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et caractérisation de quelques fluorotellurites obtenus dans l'étude des systèmes* TeO_2-HF-MF (M=Rb, Cs, Tl et NH_4). Note (*) de

M. **Jean-Claude Jumas**, Mme **Françoise Vermot-Gaud-Daniel** et M. **Étienne Philippot**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes TeO_2-HF-MF (M = Rb, Cs, Tl et NH_4) a permis d'isoler plusieurs phases nouvelles de formule $MTeF_5$. Ces composés sont caractérisés par leur diagramme de poudre. Leur étude par diffraction sur monocristal a permis de déterminer leurs groupes d'espace possibles et leurs paramètres.

De nombreux composés halogénés du tellure sont connus notamment avec le chlore et le brome. Par contre avec le fluor les résultats que l'on rencontre dans la littérature sont peu nombreux et en général récents. Ainsi il faut citer plus particulièrement les études structurales du tétrafluorure de tellure TeF_4 par Edwards et Hewaidy ([1]) et du pentafluorotellurite de potassium $KTeF_5$ par Matsin, Ryan et Asprey ([2]). Dans ces deux structures le tellure est pentacoordiné par les atomes de fluor qui forment une pyramide à base triangulaire.

TABLEAU I

Données cristallographiques

	Groupe d'espace	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (°)	ρ_{calc}	ρ_{mes}	Z
$KTeF_5$ (2)...	P b c m	4,735 (1)	9,209 (2)	11,227 (2)	–	3,55	3,54	4
$RbTeF_5$.....	P n m a, P n 2_1 a	14,002 (4)	6,290 (3)	11,469 (4)	–	4,05	4,03	8
$CsTeF_5$.....	P n m a, P n 2_1 a	10,221 (3)	6,651 (3)	8,330 (3)	–	4,17	4,12	4
NH_4TeF_5...	P n m a, P n 2_1 a	13,864 (6)	6,353 (2)	11,39 (2)	–	3,19	3,18	8
$TlTeF_5$.....	P 2_1/*n*	8,236 (6)	13,72 (1)	9,140 (7)	104,78 (7)	5,68	5,58	8

TABLEAU II

$RbTeF_5$

h k l	d_{mes}	d_{calc}	I	*h k l*	d_{mes}	d_{calc}	I
2 0 1	5,964 5	5,975 6	tf	0 1 3	3,266 3	3,266 9	m
0 0 2	5,719 2	5,734 4	f	1 1 3	3,181 7	3,181 4	m
1 0 2	5,304 1	5,306 6	f	0 2 0	3,144 3	3,145 0	m
1 1 1	5,121 5	5,131 4	tf	4 1 0	3,055 7	3,058 7	f
2 1 0	4,676 6	4,678 9	m	4 0 2	2,989 7	2,987 7	f
2 0 2	4,435 7	4,436 2	TF	2 2 0	2,866 0	2,866 8	f
2 1 1	4,328 7	4,322 2	m	0 0 4		2,867 2	
1 0 3	3,686 6	3,687 9	F	1 0 4	2,806 4	2,808 9	f
2 1 2	3,621 5	3,625 2	F	4 1 2	2,697 7	2,698 8	m
3 0 2		3,619 8		1 1 4	2,564 3	2,564 8	f
3 1 1	3,558 7	3,562 7	TF	1 2 3	2,392 6	2,393 0	m
4 0 1	3,348 2	3,347 9	f	6 0 0	2,332 8	2,333 6	F
				5 0 3	2,258 6	2,259 1	F

Dans le cadre de travaux déjà effectués au laboratoire sur des composés « oxo » [3] et « thio » [[4], [5]] du tellure IV nous nous sommes intéressés plus particulièrement à une série de fluorotellurites en étudiant les systèmes TeO_2-HF-MF où M = Rb, Cs, Tl et NH_4.

TABLEAU III

$CsTeF_5$

h k l	d_{mes}	d_{calc}	I
1 0 1	6,439 4	6,457 0	f
1 1 1	4,628 2	4,633 0	tf
2 1 0	4,044 0	4,052 3	TF
1 0 2	3,850 3	3,857 0	F
2 1 1	3,636 1	3,644 0	m
1 1 2	3,333 5	3,336 6	m
3 0 1	3,150 8	3,153 3	f
3 1 1	2,846 5	2,849 3	f
4 0 0	2,553 0	2,555 2	f
1 2 2	2,516 9	2,518 7	m
3 1 2	2,450 5	2,451 4	f
4 0 1	2,442 8	2,442 8	m
3 2 1	2,287 2	2,288 3	m
3 0 3	2,152 3	2,152 3	tf
1 3 1	2,096 9	2,096 9	f
0 0 4	2,080 5	2,082 5	f
3 2 2	2,066 0	2,066 3	f
2 3 0	2,032 5	2,034 0	f
5 0 1	1,983 6	1,985 2	f
4 2 1	1,968 8	1,968 8	m
2 2 3		1,967 4	
1 3 2	1,920 9	1,922 2	f
5 1 1	1,901 2	1,902 3	f
2 1 4	1,851 7	1,852 2	f
3 3 1	1,813 8	1,813 7	f
3 2 3	1,807 0	1,806 9	tf
0 2 4	1,764 7	1,765 0	m
6 1 1	1,618 4	1,618 7	m

TABLEAU IV

NH_4TeF_5

h k l	d_{mes}	d_{calc}	I
2 0 1	5,901 1	5,921 7	f
1 1 1	5,168 8	5,151 2	m
2 1 0	4,686 4	4,683 7	F
2 0 2	4,396 5	4,400 4	F
1 0 3	3,665 6	3,661 7	tf
4 0 0	3,471 3	3,466 1	tf
4 0 1	3,313 9	3,316 0	tf
0 2 0	3,177 2	3,176 6	F
4 0 2	2,960 6	2,960 8	tf
2 2 1	2,797 8	2,799 3	tf
4 2 0	2,348 0	2,341 9	f
6 0 0	2,310 9	2,310 7	m
1 0 5	2,243 4	2,247 8	f
5 0 3		2,239 2	
0 3 1	2,081 3	2,082 0	f
6 1 2	2,029 0	2,029 0	f
2 3 1	1,995 1	1,994 1	f
7 0 1	1,948 9	1,951 3	f

Les réactions sont effectuées en solution en mélangeant les quantités stœchiométriques de fluorure MF et de dioxyde TeO_2 dans une solution à 50 % d'acide fluorhydrique. Dans tous les cas une seule phase apparaît qui correspond au mélange 1 MF + 1 TeO_2 ce qui conduit à la formule $MTeF_5$. Une recristallisation lente en milieu fluorhydrique dilué permet d'obtenir des monocristaux incolores.

Les constantes cristallographiques rassemblées dans le tableau I ont été obtenues par diffraction X sur monocristal à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession de Buerger. Les paramètres ont été affinés avec un programme de calcul, utilisant la méthode

des moindres carrés, à l'aide des données de diffraction X sur poudre. Les tableaux II à V rassemblent l'indexation des différents plans de diffraction, leurs distances réticulaires et leurs intensités relatives.

TABLEAU V

$TlTeF_5$

h k l	d_{mes}	d_{calc}	I
$\bar{1}$ 3 0	3,969 1	3,966 3	f
$\bar{1}$ 3 1	3,811 2	3,803 6	f
0 2 2	3,716 9	3,715 0	TF
$\bar{1}$ 2 2	3,674 6	3,682 9	F
0 4 0	3,434 5	3,430 4	F
1 1 2	3,401 0	3,394 3	f
$\bar{1}$ 0 3	3,029 3	3,025 5	m
1 4 1	2,873 2	2,877 1	tf
$\bar{2}$ 4 0	2,600 4	2,598 9	f
$\bar{2}$ 2 3	2,532 1	2,531 5	tf
1 1 3	2,514 2	2,515 3	tf
$\bar{1}$ 5 2	2,325 8	2,323 3	m
$\bar{1}$ 0 4	2,286 1	2,284 4	f
$\bar{2}$ 4 3	2,131 9	2,133 1	m
$\bar{4}$ 1 1	2,036 0	2,035 3	tf
$\bar{2}$ 6 0	1,983 6	1,983 1	F

Des tests d'optique non linéaire ont été effectués sur des échantillons microcristallins des phases où M = Rb, Cs et NH_4. Dans chaque cas le rapport signal obtenu/signal du quartz est voisin de 1/20 et laisse prévoir une structure non-centrosymétrique (P *n* 2_1 *a*).

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) A. J. EDWARDS et F. I. HEWAIDY, *J. Chem. Soc.* (A), 1968, p. 2977.
(2) S. H. MASTIN, R. R. RYAN et L. B. ASPREY, *Inorganic Chemistry*, 9, n° 9, 1970, p. 2100.
(3) J. MORET, *Thèse de Doctorat d'État*, Montpellier, 1973.
(4) J. C. JUMAS, M. MAURIN et E. PHILIPPOT, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 523.
(5) J. C. JUMAS, M. RIBES, M. MAURIN et E. PHILIPPOT, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 444.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse d'alcools α-alléniques α ou α, γ-alkylés. Alkylation d'alcools α-alléniques.* Note (*) de MM. **René Gelin** et **Michel Albrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Les alcools α-éthyléniques s'alkylent préférentiellement en α après lithiation par le butyl lithium.

L'action du butyl lithium sur les bromo-allènes ou des hydrocarbures alléniques donne des organolithiens alléniques qui sont ensuite alkylés par les halogénures [(1), (2)]. L'alkylation se produit sur le carbone le moins substitué. Les amines alléniques phosphonées subissent aussi une réaction de substitution après métallation par le butyl lithium sur le carbone porteur de l'azote (3).

L'alcool allylique donne une réaction d'addition avec les organolithiens (4) tandis que l'alcool allylique α-bromé conduit à une réaction de substitution (5).

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'étudier l'action du butyl-lithium sur des alcools alléniques **1** diversement substitués et en cas de lithiation de voir quelle serait l'orientation de l'alkylation en choisissant l'iodure de *n*-propyle comme agent alkylant.

1° Si les alcools possèdent un atome d'hydrogène en α, il y a toujours alkylation sur ce site, quel que soit le degré de substitution du carbone γ; mais le taux de transformation diminue avec ce degré de substitution (tableau I).

$$\underset{\mathbf{1}\,a,\,b,\,c,\,d}{(R^1)(R^2)\overset{\gamma}{C}=C=\overset{\alpha}{C}H-CH(OH)(R^3)} \xrightarrow[2^\circ\ C_3H_7I]{1^\circ\ BuLi} \underset{\mathbf{2}}{(R^1)(R^2)C=C=C(C_3H_7)-CH(OH)(R^3)}$$

2° Si le carbone α est substitué, l'alkylation s'effectue sur le carbone γ seulement s'il n'est pas lui-même substitué, mais avec une transformation incomplète (tableau I).

$$\underset{\mathbf{1}e}{CH_2=C=C(CH_3)-CH_2OH} \xrightarrow[2^\circ\ C_3H_7I]{1^\circ\ BuLi} \underset{\mathbf{2}e}{C_3H_7-CH=C=C(CH_3)-CH_2OH}$$

TABLEAU

Composé	R^1	R^2	R^3	Alcool **2** Rdt (%)	Alcool **1** récupéré (%)
1 *a*..........	H	H	H	59 (*)	-
1 *b*..........	H	H	CH_3	60	-
1 *c*..........	H	CH_3	CH_3	37	32
1 *d*..........	CH_3	CH_3	H	31	42
1 *e*..........	$CH_2=C=C(CH_3)(CH_2OH)$			41	44

(*) On obtient également 10 % de butyne-2 ol-1.

Cette étude montre que la fonction alcool oriente préférentiellement la prise du proton sur le carbone allénique voisin, ce qui constitue une nouvelle voie d'accès à des alcools alléniques diversement substitués.

MODE OPÉRATOIRE. — Une solution de 2.10^{-2} mole de butyl lithium dans 20 cm^3 d'hexane est ajoutée goutte à goutte à 10^{-2} mole d'alcool α-allénique dans 100 cm^3 de THF anhydre de façon à ce que la température soit comprise entre −60 et −70°C. Le milieu réactionnel agité est maintenu 2 h à −70°C, puis une solution de $1,2.10^{-2}$ mole d'iodure de *n*-propyle dans 20 cm^3 de THF, est ajoutée. La température est maintenue 2 h à −70°C. Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel hydrolysé sur glace, est extrait à l'éther. Les couches organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants, les séparations sont faites par CPV (colonne « Carbowax » 20 M). Les dosages sont effectués par CPV par la méthode de l'étalon interne (en utilisant l'amylbenzène pour **2** *a*, **2** *b* et **1** *c*; le cumène pour **1** *d* et **1** *e*; **1** *c* pour **2** *c*; **1** *d* pour **2** *d*, **1** *e* pour **2** *c*). Toutes les analyses sont correctes.

Propyl-2 *butadiène*-2.3 *ol*-1 **2** *a :* à partir du batadiène-2.3 ol-1. Il est identique à l'alcool préparé par action du bromure de propylmagnésium sur le chloro-4 butyne-2 ol-1 ([6]).

Propyl-3 *pentadiène*-3.4 *ol*-2 **2** *b :* à partir du pentadiène-3.4 ol-2; n_D^{23} 1,4682.

RMN (CCl_4, $\delta.10^6$/TMS) : 0,93 (t, 3 H, CH_3CH_2, J ≃ 7 Hz); 1,24 (d, 3 H, CH_3CH, J = 6,5 Hz); 1,35 (m, 2 H, CH_3CH_2); 1,97 (m, 2 H, $CH_2C=$); 3,12 (s, 1 H, OH); 4,16 (m, 1 H, CHOH); 4,77 (m, 2 H, $CH_2=$).

Propyl-3 *hexadiène*-3.4 *ol*-2 **2** *c :* à partir de l'hexadiène-3.4 ol-2; n_D^{20} 1,4710).

RMN (CCl_4, $\delta.10^6$/TMS) : 0,93 (t, 3 H, CH_3CH_2, J = 7 Hz); 1,4 (m, 2 H, CH_3CH_2); 1,2 (d, 3 H, CH_3CHOH, J = 6,5 Hz); 1,65 (d, 3 H, $CH_3CH=$, J = 7 Hz); 1,95 (m, 2 H, $CH_2C=$); 3,14 (s, 1 H, OH); 4,14 (quatre doublets, 1 H, CHOH, J = 7 et 2 Hz); 5,17 (m, 1 H, CH=).

Méthyl-4 *propyl*-2 *pentadiène*-2.3 *ol*-1 **2** *d :* à partir du méthyl-4 pentadiène-2.3 ol-1; n_D^{19} 1,4721.

RMN (CCl_4, $\delta.10^6$/TMS) : 0,92 (t, 3 H, CH_3CH_2, J = 6,5 Hz); 1,4 (m, 2 H, CH_3CH_2); 1,95 (t, 2 H, $CH_2C=$, J = 7 Hz); 1,66 (s, 6 H, $(CH_3)_2C=$); 3,02 (s, 1 H, OH); 3,90 (s, 2 H, CH_2OH).

Méthyl-2 *heptadiène*-2.3 *ol*-1 **2** *e :* à partir du méthyl-2 butadiène-2.3 ol-1. n_D^{18} 1,4670; litt. ([7]); n_D^{20} 1,4665.

RMN (CCl_4, $\delta.10^6$/TMS) : 0,93 (t, 3 H, CH_3CH_2, J = 6,5 Hz); 1,4 (m, 2 H, CH_3CH_2); 1,95 (m, 2 H, $CH_2C=$); 1,74 (d, 3 H, $CH_3C=$, J = 2,5 Hz); 3,76 (s, 1 H, OH); 3,98 (d, 2 H, CH_2OH, J ≃ 2,2 Hz); 5,12 (m, 1 H, CH=).

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) G. LINSTRUMELLE et D. MICHELOT, *Chem. Comm.*, 1975, p. 561.
(2) D. MICHELOT et G. LINSTRUMELLE, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 275.
(3) Ph. SAVIGNAC, M. DREUX et Ph. COUTROT, Communication orale, Orsay, septembre 1975.
(4) J. K. CRANDALL et A. C. CLARK, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 4236.
(5) E. J. COREY et G. N. WIDIGER, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 2975.
(6) R. GELIN, S. GELIN et M. ALBRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4146.
(7) O. V. PEREPELKIN et K. V. BAL'YAN, *Chem. Abstr.*, 66, 1967, 75593s.

Institut National des Sciences appliquées,
Service de Chimie organique,
Bât. 403,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de vinyl phosphorannes.*

Note (*) de M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Par réaction des spirophosphorannes à liaison P—H sur la triple liaison C ≡ C activée (acétylène dicarboxylates et propiolates) on obtient les vinyl phosphorannes correspondants dont la double liaison est encore très réactive.

Dans le cadre de notre étude générale sur la synthèse des spirophosphorannes nous avons consacré notre activité à la recherche de méthodes permettant la fixation de différents groupements fonctionnels sur la structure pentacoordinée [1]. Nous envisageons ici le cas du motif $(O)_4P-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-C(O)O$, qui peut être obtenu par condensation d'un spirophosphoranne à liaison P—H sur les esters de l'acide acétylène dicarboxylique.

$$\text{spirophosphoranne (H–P)} + ROOC-C\equiv C-COOR \xrightarrow{\text{Ether}} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2P-\underset{\substack{|\\ COOR}}{C}=CHCOOR$$

I

I R = Et, $É_{0,5}$ 163°, $\delta^{31}P$ + 19 et + 23.10^{-6}.Rdt 71 %.
I R = Me, $É_{0,2}$ 164° (cristallise), Rdt 88 %.

Pour ce dernier composé nous avons séparé les deux isomères par cristallisation dans le mélange éther chloroforme ou dans CCl_4 :

I*a*	et	I*b*
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2P(MeOCO)C=C(H)(COOMe)$		$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2P(MeOCO)C=C(H)(COOMe)$
Huile		F 90°
$\delta\ ^{31}P + 20.10^{-6}$		$\delta\ ^{31}P + 24,5.10^{-6}$
$\delta\ \underline{H}_{C=C-P}$ (doublet) $6,86.10^{-6}$, $^4J_{HP}$ 45,9 Hz;		$\delta\underline{H}_{CCP}$ (doublet) $6,82.10^{-6}$, $^4J_{HP}$ 22 Hz.

L'isomère I *a* peut également être séparé par extraction à l'éther du mélange brut qui contient I *a* et I *b* en proportions à peu près égales.

L'attribution de structure *cis* ou *trans* pour I *a* et I *b* est fondée sur la valeur du couplage $^4J_{HP}$, par comparaison avec les résultats obtenus sur le signal des protons vinyliques d'un phosphonate analogue [3].

A température plus élevée sans solvant une deuxième molécule de spirophosphoranne peut s'additionner sur la double liaison.

$$\left(\begin{matrix}\ulcorner O \\ \llcorner O\end{matrix}\right)_2 P-\underset{\displaystyle COOEt}{C}=CHCOOEt + \begin{matrix}\ulcorner O \\ \llcorner O\end{matrix}\!\!>\overset{\displaystyle H}{P}\!\!<\!\!\begin{matrix}O \urcorner \\ O \lrcorner\end{matrix} \longrightarrow \left[\left(\begin{matrix}\ulcorner O \\ \llcorner O\end{matrix}\right)_2 P-\overset{|}{C}HCOOEt\right]_2$$

II

II F 190°, $\delta^{31}P + 13.10^{-6}$

Rappelons que l'addition équimoléculaire de $(RO)_2P(O)H$ sur les esters de l'acide acétylène dicarboxylique, par chauffage en présence d'alcoolate comme catalyseur, conduit uniquement à des produits saturés tétracoordinés (2). La même réaction réalisée sans catalyseur permet d'isoler le produit d'addition 1-1 avec un rendement de 34 %, il est possible ensuite de faire cristalliser du résidu le produit d'addition 2-1 avec un rendement de 30,6 % (3).

Nous avons également obtenu une addition avec l'acide propiolique, et ses esters.

$$\left(\begin{matrix}\ulcorner O \\ \llcorner O\end{matrix}\!\!>\right)_2 P-H + HC\equiv C-COOEt \longrightarrow \left(\begin{matrix}\ulcorner O \\ \llcorner O\end{matrix}\right)_2 P-CH=CH.COOEt$$

III

III $\acute{E}_{0,5}$ 145°, $\delta\,^{31}P + 18$ (40 %) et $+ 22.10^{-6}$ (60 %). Rdt 80 %.

Des essais en cours montrent que ce genre de condensation est réalisable à partir de spirophosphorannes à liaison P—H différemment substitués sur le cycle et comportant soit quatre liaisons P—O soit trois liaisons P—O et une liaison P—N soit enfin deux liaisons P—O et deux liaisons P—N.

Exemple de préparation (**I**, R = Et). — On dissout dans 30 ml d'éther 8,5 g d'acétylène dicarboxylate d'éthyle et 7,6 g de 1.4.6.9-tétraoxa-5-phosphaspiro (4-4) nonane. La solution est agitée et portée à reflux de l'éther pendant une heure. L'éther est ensuite chassé et le résidu distillé sous vide donne 11,5 g de produit $E_{0,5}$ 165°.

Analyse $C_{12}H_{19}O_8P$: calculé % : C 44,72; H 5,9; P 9,62; trouvé % : C 44,89; H 6; P 9,45.

Sans solvant la réaction est exothermique.

Conclusion. — Dans les réactions des phosphites à liaison P—H sur la triple liaison les rendements en vinyl phosphonates sont faibles (30 %), ce qui indique que la vitesse d'addition d'une seconde molécule de phosphite sur le vinyl phosphonate formé est plus rapide que la première. Les rendements élevés obtenus pour les composés **I**, R = Et et Me montrent que le phénomène est inversé dans le cas des spirophosphorannes à liaison P—H.

L'hydrolyse des vinyl phosphoranens conduisant à la formation de vinyl phosphonates notre méthode paraît plus avantageuse par sa sélectivité, par ailleurs elle permet d'envisager la synthèse de diphosphorannes de structure **II** comportant des substituants différents sur chacun des atomes de phosphore et un groupement fonctionnel réactif —COOH.

Enfin cette méthode qui permet de disposer sur un atome de phosphore pentacoordiné d'un double site réactionnel, la liaison C=C et le groupement carboxyle, ouvre de vastes possibilités synthétiques.

Les déplacements chimiques en RMN de ^{31}P sont donnés par rapport à H_3PO_4 et mesurés sur « Jeol » C 60 HL (24,3 MHz). Les spectres de ^{1}H ont été enregistrés dans C_6D_6 sur « Perkin » R 12 (60 MHz).

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 407.
(2) A. N. Pudovik, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1952, p. 721.
(3) D. A. Nicholson, *Phosphorus*, 2, 1972, p. 143.

Laboratoire de Synthèse organique (*L.A.* 239),
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 44-45,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Thermolyse des acétates des hydroxy-7 cétones.*

Note (*) de MM. **Jacques Brocard** et **Michel Lagrenée**, présentée par M. Henri Normant.

Les acétates des hydroxy-7 cétones se transforment par chauffage en acyl-1 méthyl-2 cyclopentanes. Deux techniques de thermolyse en phase gazeuse sont utilisées : une méthode statique d'intérêt préparatif et une méthode dynamique permettant de piéger les intermédiaires réactionnels.

Une intéressante méthode de préparation des esters des hydroxy-7 cétones **1** a été récemment mise au point. Elle consiste en l'alcoylation, par l'α-diméthylaminotétrahydropyranne, d'une cétone qui, si elle est dissymétrique, a lieu uniquement du côté le moins encombré ([1]), suivie d'ouverture de l'hétérocycle oxygéné par action du chlorure d'acétyle, de déchlorhydratation thermique et d'hydrogénation catalytique ([2]). Le rendement global est de 60 à 70 %.

1 a : R = CH_3, R' = H;

1 b : R = C_2H_5, R' = H; 1 c : R = C_6H_5, R' = H;

1 d : R = CH_3, R' = $CO_2C_2H_5$; 1 e : R, R' = $-(CH_2)_3$.

La préparation des oléfines par pyrolyse des acétates, appliquée aux composés **1** conduit aux cétones ε-éthyléniques **2** correspondantes. On sait que le chauffage de ces cétones non saturées les transforment en cyclopentylcétones **3** [([3]), ([4])] par une « ène réaction » où l'hydrogène d'énol est transféré sur le carbone extrême de la double liaison terminale. L'objet de ce travail est l'étude des réactions de thermolyse des acétoxy-7 cétones **1** conduisant, via les deux types de réaction précédemment décrites, aux composés **2** et **3** (schéma).

THERMOLYSE ET THERMOCYCLISATION STATIQUE. — On introduit 0,5 g de a dans une enceinte de 1 l, comprenant un robinet de communication avec l'extérieur, chauffée à 450°C, et dans laquelle un vide de 10^{-1} Torr est établi. Après 30 mn de réaction, le pyrolysat distille directement, sous 10^{-1} Torr, dans un ballon plongé dans l'azote liquide. Le rendement de la réaction est pratiquement quantitatif.

TABLEAU

Cétone thermolysée	Méthode utilisée (*b*)	P (Torr)	**1** (%)	**2** (%)	**3** *cis* (%)	**3** *trans* (%)
1 *a*.......	S	–	–	–	13	87
1 *b*.......	S	–	–	–	14	86
1 *c*.......	S	–	–	–	19	81
1 *d*[(a)].....	S	–	–	–	12	88
1 *e*.......	S	–	–	–	100	–
1 *a*.......	D_1	35	56	44	–	–
1 *a*.......	D_1	100	39	61	–	–
1 *a*.......	D_1	170	11	82	7	–
1 *c*.......	D_2	90	–	51	39	10

(*a*) **1** *d*→**3** *a* (*cis* + *trans*).

(*b*) S, méthode statique; D, méthode dynamique; D_1, débit d'introduction : $4{,}4.10^{-2}$ ml/mn; D_2, débit d'introduction : $2{,}6.10^{-2}$ ml/mn.

La cétone **3** *e* obtenue par thermolyse de **1** *e*, n'est pas énolysable : la réaction ne fournit que l'isomère dans lequel le méthyle et la fonction carbonylée sont en position *cis*. Dans les autres cas, le composé **3** *cis* obtenu, étant énolysable vers le cycle, s'épimérise en un mélange très riche en *trans*. **1** *d* subit une décarbéthoxylation et conduit également aux cétones **3** *a* *cis* et **3** *a* *trans*.

THERMOLYSE DYNAMIQUE. — La formation intermédiaire de **2** n'a pu être mise en évidence par la précédente technique de chauffage : en effet, la rétro « ène réaction », donnant naissance à la liaison éthylénique, nécessite une température (environ 450°) supérieure à celle requise par la réaction de thermocyclisation, soit 350°. On a donc procédé à un chauffage plus bref et plus intense.

1 est injecté, à l'aide d'une seringue automatique Brawn, autra vers d'une colonne de « pyrex » de 75 cm de longueur et de 15 mm de diamètre intérieur, garnie de billes de « pyrex » de 6 mm de diamètre, portée à 530° sous vide partiel. Les produits formés sont piégés dans l'azote liquide. On fait varier le temps de chauffage en modifiant la pression à l'intérieur de l'appareillage.

Un passage très rapide transforme partiellement **1** en **2** et acide acétique. Cette méthode peut être utilisée pour synthétiser les cétones ε-éthyléniques; le composé **1**, séparable par distillation, peut être recyclé. Une augmentation du temps de chauffage transforme totalement **1** en un mélange de **2** et **3** : on a pu mettre ainsi en évidence la formation initiale de **3** *cis* lorsque la cyclopentylcétone est énolysable vers le cycle. En effet, selon les conditions expérimentales, on obtient **3** *cis* seul ou une épimérisation partielle (tableau).

En fin de manipulation, le contenu du piège est analysé en CPV (tableau), puis neutralisé avec K_2CO_3 aqueux, La distillation permet de séparer **1** du mélange de **2** et **3**. **2**, **3** *cis* et **3** *trans* sont ensuite obtenus purs par CPV préparative.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) C. GLACET, M. LAGRENÉE et G. ADRIAN, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 685.
(2) M. LAGRENÉE et C. GLACET, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1157.
(3) J. M. CONIA, *J. Pure Appl. Chem.*, Boston, I, p. 219.
(4) J. P. CONIA et P. LE PERCHEC, *Synthesis*, 1975, p. 1.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclisation des hydrazides et des α-aminocétones en présence d'acide thiocyanique* (1). Note (*) de M. **Jean-Pierre Hénichart** (2), Mme **Brigitte Lablanche** et M. **Raymond Houssin**, présentée par M. Jean Roche.

Les cycloalkylaminopropionohydrazides et les α-aminocétones réagissent avec l'acide thiocyanique pour former des acylthiosemicarbazides d'une part, des thiourées d'autre part (qui se cyclisent respectivement en triazolethiols et imidazolethiols). A côté de ces produits de condensation, les thiocyanates des composés de départ ont été isolés.

En raison de l'importance des dérivés du thiosemicarbazide en synthèse médicamenteuse, nous avons préparé une série de composés destinés à être soumis à des expérimentations pharmacodynamiques et dont, indépendamment de leur caractère de nouveauté, la préparation présente des particularités dignes d'être signalées.

La réaction fondamentale consiste à traiter les chlorhydrates d'hydrazides par le thiocyanate d'ammonium (3).

La suite des réactions est schématisée comme suit :

$$\text{>N}-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \longrightarrow \text{>N}-CH_2-CH_2-CO-NH-NH_2 \longrightarrow \text{>N}-CH_2-CH_2-CO-NH-NH-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

Préparation des cycloalkylaminopropionates d'éthyle (4). — L'amine secondaire (pyrrolidine, pipéridine ou morpholine) est ajoutée progressivement à la quantité équimoléculaire d'acrylate d'éthyle. L'addition est exothermique. Après chauffage de 3 h, le produit de la réaction est purifié par distillation. Les esters suivants ont été préparés (Rdt %; É °C/mmHg; $n_{23,4°}$) :

pyrrolidino-3 propionate d'éthyle (87; 96/12; 1,448 5);

pipéridino-3 propionate d'éthyle (93; 108/12; 1,453 1);

morpholino-3 propionate d'éthyle (91; 118/12; 1,453 2).

Préparation des cycloalkylamino-3 propionohydrazides (I). — A une solution alcoolique d'hydroxyde d'hydrazinium, on ajoute goutte à goutte la quantité équimoléculaire de cycloalkylamino-3 propionate d'éthyle. Après un chauffage à reflux de 12 h, le solvant est évaporé et le résidu huileux distillé (Rdt %; E °C/mmHg; F °C du chlorhydrate; $\nu_{C=O}$ cm^{-1} en infrarouge) :

pyrrolidino-3 propionohydrazide (I_a) (85; 134/12; 147; 1 680).

pipéridino-3 propionohydrazide (I_b) (92; 122/0,1; 167; 1 670).

morpholino-3 propionohydrazide (I_c) (90; F °C : 69; 158; 1 670).

Action du thiocyanate d'ammonium sur les chlorhydrates de cycloalkylamino-3 propionohydrazides. — Le chlorhydrate de cycloalkylamino-3 propionohydrazide en solution à 5 % dans l'éthanol est additionné de la quantité équimoléculaire de thiocyanate d'ammonium dissous dans l'éthanol chaud. Après quelques heures d'ébullition à reflux, il se produit un précipité qui augmente peu à peu. Après 48 h, la réaction est arrêtée.

Par filtration à chaud, on recueille un produit qui a été identifié comme un acylthiosemicarbazide II. Le filtrat concentré fournit d'abord des cristaux de chlorure d'ammonium que l'on sépare tandis que le filtrat, amené à l'état huileux, abandonne peu à peu des cristaux de thiocyanate de cycloalkylamino-3 propionohydrazide III. Le tableau ci-après schématise ces possibilités :

$$\rangle N-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH_2 \;(I) \xrightarrow{H^{\oplus}SCN^{\ominus}} \begin{cases} \text{Addition} \rightarrow \rangle N-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \;(II_{a,b,c}) \\ \text{Salification} \rightarrow \rangle \overset{\oplus}{N}H-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH_2 \; SCN^{\ominus} \;(III_{a,b}) \end{cases}$$

I_a : $\rangle N$ = pipéridino (cycle à 6 chaînons)

I_b : $\rangle N$ = cycle à 7 chaînons

I_c : $\rangle N$ = morpholino (O, N)

Produit de départ	Produit d'arrivée	Rdt (%)	F (°C)	Infrarouge
I_a (chlorhydrate)...........	II_a (chlorhydrate)	30	228	$\nu_{C=S} = 1\,600\ cm^{-1}$
	III_a	41	148 - 150	$\nu_{S-C\equiv N} = 2\,100\ cm^{-1}$
I_b (chlorhydrate)...........	II_b (chlorhydrate)	50	244	$\nu_{C=S} = 1\,600\ cm^{-1}$
	III_b	23	156	$\nu_{S-C\equiv N} = 2\,100\ cm^{-1}$
I_c (chlorhydrate)...........	II_c (chlorhydrate)	0	-	-
	III_c	87	158 - 160	$\nu_{S-C\equiv N} = 2\,100\ cm^{-1}$

La structure des produits II et III est établie par spectrographie infrarouge : pic d'absorption très intense à $\nu = 2\,100\ cm^{-1}$ caractéristique des thiocyanates [5] pour les sels de type III; bande à $1\,600\ cm^{-1}$ attribuable au groupement C=S des thiouréïdes [6] pour les acylthiosemicarbazides de type II.

D'autre part, les composés III présentent des réactions spécifiques des sulfocyanures :

– formation d'un précipité blanc de thiocyanate d'argent par addition d'une solution de nitrate d'argent;

– apparition d'une coloration rouge sang de thiocyanate ferrique par addition d'une solution hydroalcoolique de sel ferrique.

Les spectres de RMN diffèrent très peu de ceux des chlorhydrates d'hydrazides de départ.

La structure acylthiosemicarbazide des composés II est, d'autre part, confirmée par le fait qu'ils se cyclisent en triazolethiols en milieu alcalin.

CYCLISATION DES ACYLTHIOSEMICARBAZIDES EN TRIAZOLETHIOLS :

$$\text{(C}_3\text{H}_5)\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \ \text{Cl}^{\ominus} \xrightarrow{\text{MeONa}} \text{(C}_3\text{H}_5)\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{(triazole-SH)} \quad \text{IV}_{a,b}$$

A une solution méthanolique de II (0,02 mole), on ajoute une solution méthanolique de méthylate de sodium (1 g de sodium dans 50 cm^3 de méthanol). Le mélange réactionnel est maintenu à ébullition pendant 24 h. Le chlorure de sodium est alors filtré et le filtrat concentré sous vide.

L'huile résiduelle, reprise par l'acide acétique, laisse précipiter le produit attendu (IV) sous forme d'acétate.

ACTION DU THIOCYANATE D'AMMONIUM SUR LES CHLORHYDRATES D'α-AMINOCÉTONES. — Des constatations du même ordre que celles que nous venons d'exposer pour les thiosemicarbazides ont pu être faites à propos de la formation de thiocyanates d'amines lors de la synthèse d'imidazoles particuliers résumée dans le tableau suivant :

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\overset{|}{\text{C}}}\text{H}-\overset{\text{R}'}{\overset{|}{\text{N}}}\text{H} \ (\text{V}_{a,b}) \xrightarrow{\text{H}^{\oplus}\text{SCN}^{\ominus}} \text{R}-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\overset{|}{\text{C}}}\text{H}-\overset{\text{R}'}{\overset{|\oplus}{\text{N}}}\text{H}_2 \ \text{SCN}^{\ominus} \ (\text{VI}_{a,b})$$

a : R = phényle ; R' = pyridyl-2

b : R = méthoxy-4 phényle ($-C_6H_4-OCH_3$) ; R' = pyridyl-2

$$\xrightarrow{\Delta} [\text{VIII}] \longrightarrow \text{VII}_{a,b}$$

VIII : intermédiaire thiourée (R–CH(–N(R')–C(=S)–NH₂)–C(=O)–R)

VII a,b : imidazole (R, R, N-R', SH)

Les aminocétones du type pyridyldésylamine sont préparées ([7]) en milieu toluénique en présence d'acide chlorhydrique, à partir de benzoïne ou d'anisoïne et d'aminopyridine. L'action de l'acide thiocyanique sur les composés V_a et V_b en milieu aqueux conduit, non pas à une thiourée comme cela a été décrit pour d'autres composés [([8]), ([9]), ([10])], mais au thiocyanate de l'aminocétone de départ. En effet :

— en spectrographie infrarouge, le pic très intense à $\nu = 2\,100\ cm^{-1}$ caractéristique du groupement $-S-C\equiv N$ est présent;

— les réactions spécifiques des sulfocyanures signalées plus haut sont positives;

— en repassant en milieu basique aqueux, on obtient les α-aminocétones non salifiées.

Par chauffage de ces thiocyanates vers 200°C, on obtient les imidazoles correspondants VII, ce qui nécessite le passage par une forme thiourée VIII intermédiaire, non isolée dans les conditions de la réaction.

Nous avons préparé les composés suivants (Rdt %; F °C) :

phényl-2 (pyridylamino-2)-2 acétophénone V_a (63; 106);

di-(méthoxy-4 phényl)-1.2 oxo-1 (pyridylamino-2)-2 éthane V_b (46; 83);

thiocyanate de V_a (VI_a) (86; 145);
thiocyanate de V_b (VI_b) (82; 150);
diphényl-4.5 (pyridyl-2)-1 mercapto-2 imidazole VII_a (73; 365);
di-(méthoxy-4 phényl)-4.5 (pyridyl-2)-1 mercapto-2 imidazole VIII_b (44; 330).

CONCLUSION. — Les faits exposés ici montrent que l'acide thiocyanique a le même comportement vis-à-vis des hydrazides d'une part et des α-aminocétones d'autre part, ce qui peut se schématiser comme suit :

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) Travail du Groupe U-62 de l'I.N.S.E.R.M., Contrat n° 72-5-113 (9).

(2) Chercheur I.N.S.E.R.M.

(3) E. F. GODEFROI et E. L. WITTLE, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1163.

(4) D. W. ADAMSON, *J. Chem. Soc.*, 5, 1949, p. 144-155.

(5) (*a*) K. NAKANISHI, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day Inc., San Francisco; Nankodo Company Limited, Tokyo, p. 28; (*b*) E. LIEBER, C.N.R. RAO et J. RAMACHANDRAN, *Spectrochim. Acta*, 13, 1959, p. 296.

(6) (*a*) L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Halsted Press, John Wiley and Sons, Inc., New York, 3e éd., 1975, p. 401; (*b*) RANDALL, FOWLER, FUSON et DANGL, *Infrared Determination of Organic Structures*, Van Nostrand, 1949.

(7) I. A. KAYE, C. L. PARRIS et W. J. BURLANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 746.

(8) A. LESPAGNOL, Ch. LESPAGNOL, P. MARCINCAL, M. BRUNAUD et J. SALLE, *Chim. Thér.*, 1, (5-6), 1966, p. 292.

(9) K. HOFMANN, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazoles and Derivatives*, Part. I, Interscience Publishers, Inc., New York, LTD, London, 1953, p. 79.

(10) N. MARCKWALD, *Ber.*, 25, 1892, p. 2359.

Institut de Chimie pharmaceutique,
Groupe U.62,
I.N.S.E.R.M.,
Directeur Charles Lespagnol,
rue du Professeur-Laguesse,
59045 *Lille Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides alkyl-1 oxo-4 dihydro-1.4 pyrido [2.3-b] quinoxaline-3 carboxyliques à action antibactérienne.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson**, **Pierre de Lajudie**, **Michel Antoine**, Mme **Simone Chabassier** et M. **Philippe Girard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La synthèse, en six étapes, d'acides alkyl-1 oxo-4 dihydro-1.4 pyrido [2.3-*b*] quinoxaline-3 carboxyliques (I), à partir de chloro-3 alkoxycarbonyl-2 quinoxalines (II) est décrite. Les propriétés antibactériennes des acides (I) sont étudiées.

Après la découverte des propriétés antibactériennes de l'acide nalidixique ([1]), d'autres produits, comportant un noyau N-alkyl dihydro-1.4 pyridone-3 carboxylique, inclus, par sa liaison -5.6, dans un système hétérocyclique complexe ont été également trouvés actifs. On connaît, notamment, des dérivés ayant pour noyau fondamental : la quinoléine [acide oxolinique ([2])], la pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (acide pyromidique ([3]), acide pipémidique [([4]), ([5])]), la benzo [*h*] naphtyridine-1.6 ([6]) et la pyridopyrazine ([7]). Dans tous ces composés, le noyau N-alkyl dihydro-1.4 pyridone-3 carboxylique est un élément nécessaire mais non suffisant à l'activité qui est étroitement dépendante de la nature et de la position des autres substituants de l'hétérocycle.

Nous rapportons ici la préparation et les propriétés antibactériennes de composés nouveaux du même type : les acides alkyl-1 oxo-4 dihydro-1.4 pyrido [2.3-*b*] quinoxaline-3 carboxyliques (I).

(I)

Le schéma de la synthèse est comparable à celui que nous avons précédemment utilisé pour l'obtention des dérivés de la benzo [*h*] naphtyridine-1.6 ([6]).

Les matières premières sont les esters (méthylique ou éthylique) des acides chloro-3 quinoxaline-2 carboxyliques (II), qui, condensés avec un dérivé N-alkylé de la β-alanine (III), en présence d'un accepteur d'hydracide, conduisent aux acides esters (IV), ces derniers, estérifiés par le même alcool (méthanol ou éthanol) que celui de l'ester de départ, fournissent les diesters (V), lesquels sont cyclisés, selon Dieckmann, en alkoxycarbonyl-3, alkyl-1 oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 pyrido-[2.3-*b*] quinoxalines (VI). Ces β-cétoesters, traités par le brome, donnent les dérivés de substitution (VII), non isolés, qui, déshydrohalogénés, par une base tertiaire conduisent aux alkoxycarbonyl-3 alkyl-1 oxo-4 dihydro-1.4 pyrido [2.3-*b*] quinoxalines (VIII), dont la saponification, suivie d'acidification, fournit les acides (I).

La condensation d'un dérivé halogéné (II) (1 mole) et d'une β-alanine N-substituée (III), en excès (2 moles) est conduite, en présence de la quantité équivalente de triéthylamine, à reflux, dans l'éthanol. La vitesse d'élimination de l'halogène (appréciée par le dosage

des ions Cl^- dans le milieu), dépend des substituants R_1, R_2 et R_3. Le tableau I indique, pour des conditions identiques (concentrations, température), les temps nécessaires (t) pour la formation de 80 à 90 % de la théorie d'halogène ionisé, dans les différents cas examinés. Lorsque $R_2 = R_3 = OCH_3$, la réactivité de l'halogène est particulièrement faible : l'ester (IV_h) n'a pu être obtenu que par chauffage (8 h) à 130° en autoclave (Rdt en Cl^- 48 %). Après évaporation du solvant, le résidu est repris par une solution de Na_2CO_3 et les acides-esters (IV) sont isolés de la façon habituelle (Rdt 60-70 %).

TABLEAU I

R	R_1	R_2	R_3	(IV) F (°C)	(t)	(V) F (°C)
C_2H_5	C_2H_5	H	H	(*a*) 98	(9 h)	(*a*) huile
C_2H_5	CH_3	H	H	(*b*) 126	(3 h)	(*b*) huile
C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H_3C	(*c*) 96	(17 h)	(*c*) 51° (hexane)
C_2H_5	CH_3	CH_3	H_3C	(*d*) 136	(10 h)	(*d*) huile
CH_3	C_2H_5	Cl	H	(*e*) 103	(7 h)	(*e*) 95
CH_3	C_2H_5	CH_3	H	(*f*) HCl-135°	(20 h)	(*f*) huile
CH_3	C_2H_5	H_3CO-	H	(*g*) 95	(10 h)	(*g*) huile
C_2H_5	C_2H_5	H_3CO-	H_3CO-	(*h*) huile	-	(*h*) huile

Le tableau I indique les constantes de quelques composés (IV). La plupart sont des solides recristallisables; les composés (IV_g) et (IV_h) sont huileux, le premier a été isolé et purifié à l'état de chlorhydrate [(8), (9)].

L'estérification des composés (IV), selon Patel et Price [(6), (10)] fournit les diesters (V), le plus souvent sous forme d'huiles (Rdts voisins de la théorie), directement utilisées pour l'opération suivante.

La cyclisation des diesters (V), par le tertiobutylate de potassium, dans les conditions précédemment indiquées ([6]), conduit aux β-cétoesters (VI), dont les constantes sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

R	R_1	R_2	R_3	(IV) F (°C) (Rdt)	(VIII) F (°C) (Rdt)	(I) F (°C) (R = H)
H_5C_2-	H_5C_2-	H	H	(*a*) 171 (83)	(*a*) 209 (66)	(*a*) 318-320 (déc.)
H_5C_2-	H_3C-	H	H	(*b*) 213 (66)	(*b*) 234 (75)	(*b*) 328-330 (déc.)
H_5C_2-	H_5C_2-	H_3C-	H_3C-	(*c*) 183 (84)	(*c*) 200 (65) puis 208	(*c*) 280 (déc.)
H_5C_2-	H_3C-	H_3C-	H_3C-	(*d*) 185 (83)	(*d*) 259 (77)	(*d*) 340 (déc.)
H_3C-	H_5C_2-	Cl	H	(*e*) 194 (88)	(*e*) 257	(*e*) 300 (déc.)
H_3C-	H_5C_2-	H_3C-	H	(*f*) 189 (90)	(*f*) 219 (78)	(*f*) 300 (déc.)
H_3C-	H_5C_2-	H_3CO-	H	(*g*) 182 (82)	(*g*) 239-40	(*g*) 320
H_5C_2-	H_5C_2-	H_3CO-	H_3CO-	(*h*) 210	(*h*) 326	(*h*) 354-356 (déc.)

Les conditions expérimentales pour la bromation, puis la déshydrohalogénation des composés (VI), sont celles décrites pour des composés voisins ([6]). Le passage des esters (VIII) aux acides (I) est obtenu par saponification à température ordinaire, acidification, puis recristallisation dans le DMF. Les constantes des esters (VIII) et acides (I) sont rapportées dans le tableau II.

Les propriétés antibactériennes des acides ont été étudiées par la méthode des dilutions en milieu gélosé. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III où sont indiquées les C.M.I. des substances à l'égard de germes Gram + et Gram −.

TABLEAU III

	C.M.I. (µg/cm³) I_a	I_b	I_c	I_d	I_e
Staphylocoque 209 P	25	12,5-25	6,2	3,1	12,5
Streptocoque DM 19	25-50	12,5	6,2	6,2	25
Bacillus subtilis 6633	6,2-50	12,5	6,2	3,1	0,8
Bordetella bronch. 4617	12,5	50	> 100	> 100	> 100
Ps. aeruginosa A 22	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
E. coli 95 I.S.M	6,2-12,5	6,2-12,5	> 100	> 100	> 100
E. coli 54.127 O.M.S	6,2-12,5	6,2-12,5	> 100	> 100	> 100
Kleb. pneumoniae 10031	1,6-3,1	3,1-6,2	25	12,5	12,5
Salm. typhi 0901	12,5	12,5	> 100	> 100	> 100
Sh. sonnei I.P.S	12,5	3,1-1,6	100	> 100	50
Pr. vulgaris 1253	3,1	3,1	100	> 100	12,5
Pr. mirabilis Nig	12,5	6,2	> 100	> 100	> 100
Pr. morganii A 236	0,4	0,8-1,6	> 100	3,1	1,6

Parmi les composés étudiés, seuls ceux non substitués en 7,8 ont une activité notable sur tous les germes étudiés, à l'exception de *pseudomonas aeruginosa*. Les composés I_a ($R_1 = C_2H_5$) et I_b ($R_1 = CH_3$) ont pratiquement la même action. Les substitutions étudiées sur les positions 7 et 8 ont un effet défavorable, notamment en ce qui concerne l'action sur les germes Gram −. Les composés (I_f) et (I_g) ont sensiblement la même activité que (I_e); le dérivé diméthoxy-7.8 (I_h) est totalement inactif sur les germes examinés.

(*) Séance du 23 février 1976.

(1) G. Y. Lesher, E. J. Froelich, M. D. Gruett, J. H. Bailey et R. P. Brundage, *J. Med. Pharm. Chem.*, 5, 1962, p. 1603.

(2) D. Kaminsky et R. I. Meltzer, *J. Med. Chem.*, 11, 1968, p. 160.

(3) S. Minami, T. Shono et J. Matsumoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 19, 1971, p. 1426.

(4) M. Pesson, P. de Lajudie, M. Antoine, S. Chabassier, D. Richer et P. Girard, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1169.

(5) J. Matsumoto et S. Minami, *J. Med. Chem.*, 18, 1975, p. 74.

(6) M. Pesson, P. de Lajudie, M. Antoine, P. Girard et S. Chabassier, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1385.

(7) H. Nakao, M. Fukushima, H. Yanagisawa et S. T. Sugawara, *Chem. Pharm. Bull.*, 22, 1974, p. 1864.

(8) Les substances solides décrites ont donné des microanalyses (C.H.N.) conformes aux normes exigées,

(9) Les points de fusion $\leq$ 260° ont été déterminés au banc Kofler, les autres au bloc Maquenne.

(10) R. P. Patel et S. Price, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3575.

Service de Recherches,
Laboratoire Roger Bellon,
90, *rue Marcel-Bourdarias,*
94140 *Alfortville.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *La pachypodanthine, nouvel alcaloïde aporphinique du* Pachypodanthium staudtii *Engl. et Diels, Annonacées.* Note (*) de Mme **Françoise Bévalot**, MM. **Michel Lebœuf** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La pachypodanthine est l'alcaloïde principal des écorces de tronc et de racines de *Pachypodanthium staudtii* Engl. et Diels. L'utilisation des méthodes physiques et plus particulièrement de la résonance magnétique nucléaire a permis de lui attribuer la structure méthylènedioxy-1.2 méthoxy-7 nor-aporphine; sa configuration absolue est 6 *a* S, 7 S. La pachypodanthine constitue le deuxième exemple connu de méthoxy-7 aporphine.

Pachypodanthium staudtii Engl. et Diels est une Annonacée arborescente largement répandue dans les forêts denses humides d'Afrique tropicale, de la Sierra-Leone au Cameroun et au Moyen-Congo [(1), (2)]. Le bois est utilisé pour la menuiserie et la construction des cases (3); certaines populations de Côte-d'Ivoire se servent des écorces comme ingrédient de leurs poisons de flèche (4); ces écorces sont également très utilisées en médecine locale dans des indications variées [(4), (5), (6)].

I : R = H : Pachypodanthine.
II : R = CH_3 : N-méthyl pachypodanthine.
III : R = Ac : N-acétyl pachypodanthine.

Très peu de recherches chimiques ont été consacrées jusqu'ici à cette espèce. Tout récemment a été rapporté l'isolement, à partir de divers organes, du triméthoxy-2.4.5 styrène (7) que nous avions également extrait de *Pachypodanthium staudtii* ainsi que des écorces d'une espèce voisine, *Pachypodanthium confine* Engl. et Diels (8). La présence de traces d'alcaloïdes a été signalée par divers auteurs [(9), (10)], tandis que d'autres concluaient à l'absence d'alcaloïdes [(11), (12)].

Notre travail a porté sur trois échantillons d'écorces de tronc d'origine différente (Côte-d'Ivoire, Gabon et Congo-Brazzaville) et sur un échantillon d'écorces de racines en provenance du Congo. Par les méthodes classiques d'extraction des alcaloïdes, il a été obtenu à partir des quatre échantillons un résidu alcaloïdique (rendement : entre 0,35 et 0,50 p. cent) dont l'analyse par CCM montre une composition complexe et qualitativement identique.

La présente Note a trait à l'isolement et à la détermination de la structure de l'alcaloïde principal, nouveau, auquel a été donné le nom de pachypodanthine.

Après dissolution incomplète des alcaloïdes totaux dans l'éther, la pachypodanthine est très fortement majoritaire dans la solution éthérée; celle-ci, évaporée à sec, puis reprise par du méthanol, est additionnée d'éther chlorhydrique jusqu'à pH acide; le chlorhydrate de pachypodanthine cristallise, F 255° (décomposition). La base, obtenue à partir du chlorhydrate, cristallise difficilement dans l'éther en fines aiguilles chamois-clair, F 127°, $[\alpha]_D + 38°$ (éthanol; $c = 0,8$).

La formule brute $C_{18}H_{17}O_3N = 295,32$, déduite de l'analyse centésimale, est confirmée par spectrométrie de masse ($M^{+\cdot} = 295$); le spectre présente en outre des fragmentations importantes à *m/e* 280 (M – 15), 263 (M – 32), 251 (M – 44), 165, 147,5 (M/2).

L'appartenance de la pachypodanthine au groupe des alcaloïdes aporphiniques est suggérée par l'examen de ses spectres ultraviolet et de RMN. Le spectre ultraviolet [éthanol, λ (nm) (log ε)] : 232 (4,20), 274 (4,25), 318 (3,58), est en accord avec un noyau aporphinique substitué en 1 et 2 ([13]); il ne subit pas de déplacement en milieu alcalin.

TABLEAU

Signaux RMN de la pachypodanthine et de ses dérivés N-méthyle et N-acétyle ([a])

	Pachypodanthine	N-méthyl pachypodanthine	N-acétyl pachypodanthine
OCH_2O 1, 2	5,87 et 6,01 (2 d, J = 1,5)	5,85 et 5,99 (2 d, J = 1,5)	5,98 et 6,09 (2 d, J = 1,5)
H 3	6,53 (s)	6,47 (s)	6,61 (s)
NCH_3	–	2,56 (s)	–
$NCOCH_3$	–	–	2,21 (s)
H 6 *a*	3,79 (d, J = 12)	3,63 (d, J = 12)	4,37 (d, J = 12)
H 7	4,25 (d, J = 12)	4,33 (d, J = 12)	4,77 (d, J = 12)
OCH_3 7	3,73 (s)	3,68 (s)	3,65 (s)
H 8, 9, 10	7,22-7,58 (m)	7,23-7,63 (m)	7,27-7,70 (m)
H 11	8,08 (m)	8,02 (m)	8,10 (m)

([a]) Spectres de RMN enregistrés sur « Varian T 60 ». Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, référence TMS = 0; s = singulet, d = doublet, m = multiplet. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz.

Le spectre de RMN (tableau) permet de postuler la formule plane I. L'absence de signal attribuable à un N-méthyle indique que la pachypodanthine est une nor-aporphine. L'examen des signaux habituels en série aporphinique ([13]) montre que le noyau est substitué en 1.2 par un groupe méthylènedioxy, la position 3 et le cycle D n'étant pas substitués. Le méthoxy, qui résonne sous forme d'un singulet à $3,73.10^{-6}$, ne peut donc être porté que par l'un des carbones 4, 5 ou 7. Seule cette dernière position peut être retenue : le spectre présente en effet deux doublets de un proton chacun, à 3,79 et $4,25.10^{-6}$ (J = 12 Hz), attribuables respectivement à l'hydrogène en 6 *a* adjacent à la fonction aminée et à l'hydrogène en 7 géminé au groupe méthoxy. La constante de couplage élevée de ces protons indique l'orientation *trans* de l'un par rapport à l'autre.

Par N-méthylation, la pachypodanthine fournit une N-méthyl pachypodanthine II cristallisant de l'acétone-méthanol à l'état de chlorhydrate, F 115-118° (décomposition), dont le spectre de RMN (tableau) présente peu de différences avec celui de la pachypo-

danthine, excepté la présence à $2{,}56.10^{-6}$ du singulet du N-méthyle. Il est à noter que la réaction de N-méthylation par la méthode au formol-borohydrure de sodium ([14]), rapide dans le cas des nor-aporphines en général, est ici considérablement ralentie par la présence du méthoxy-7 (un reflux de dix heures en présence de formol est nécessaire pour que la réaction soit complète).

L'acétylation de la pachypodanthine conduit à une N-acétyl pachypodanthine III cristallisant du méthanol en fines aiguilles blanches, $C_{20}H_{19}O_4N$ = 337,36, F 212-213°, $[\alpha]_D -204°$ (éthanol; c = 0,8), infrarouge ν_{NCOCH_3} à 1 643 cm^{-1}. Les principales données du spectre de RMN sont indiquées dans le tableau; outre la présence du singulet du N-acétyle à $2{,}21.10^{-6}$ et le déplacement vers les champs faibles des deux doublets des H en 6 *a* et 7, respectivement à 4,37 et $4{,}77.10^{-6}$, on note que l'un des protons portés par le C 5 apparaît ici détaché sous forme d'un multiplet centré sur $4{,}98.10^{-6}$; ce phénomène ne se produit pas chez les nor-aporphines N-acétylées non substituées sur le C 7.

La configuration absolue de la pachypodanthine a été établie par examen de sa courbe de dichroïsme circulaire. Les aporphines présentent entre 235 et 245 nm un effet Cotton de forte amplitude dû au système biphényle, dont le signe, indépendant des substitutions du noyau, est fonction de la configuration en 6 *a* de l'aporphine ([15]). La courbe de D. C. de la pachypodanthine présente un effet Cotton négatif à 232 nm; l'hydrogène en 6 *a* est donc β et la configuration absolue est 6 *a* S, 7 S.

La pachypodanthine constitue le deuxième exemple connu de méthoxy-7 aporphine ([16]), après l'olivérine découverte au laboratoire chez une autre Annonacée *Polyalthia oliveri* Engl. ([17]) et isolée ensuite des écorces d'*Enantia pilosa* Exell, Annonacées ([18]). La pachypodanthine elle-même a été récemment extraite au laboratoire également à partir des feuilles de *Polyalthia oliveri* (alors que les écorces de tronc n'en contiennent pas); elle y est accompagnée de N-oxy N-méthyl pachypodanthine, identique au dérivé hémisynthétique obtenu par action de l'eau oxygénée sur la N-méthyl pachypodanthine ([19]).

L'étude des alcaloïdes mineurs des écorces de tronc et de racines de *Pachypodanthium staudtii*, ainsi que de ceux des feuilles, se poursuit actuellement.

Le matériel végétal en provenance du Congo nous a été aimablement fourni par le Centre O.R.S.T.O.M. de Brazzaville, celui de Côte-d'Ivoire par l'Omnium Chimique de Bruxelles, celui du Gabon par l'Office de Développement Forestier du Gabon, Libreville.

(*) Séance du 5 avril 1976.

([1]) A. AUBRÉVILLE, *La Flore forestière de la Côte-d'Ivoire*, 2e éd., Paris, I, 1959.

([2]) A. LE THOMAS, *Famille des Annonacées*, in *Flore du Gabon* de A. AUBRÉVILLE, Paris, 16, 1969.

([3]) A. WALKER et R. SILLANS, *Les Plantes utiles du Gabon*, Paris, 1961.

([4]) J. KERHARO et A. BOUQUET, *Plantes médicinales et toxiques de la Côte-d'Ivoire, Haute-Volta*, O.R.S.T.O.M., Paris, 1950.

([5]) F. SANDBERG, *Cahiers de la Maboké*, 3, 1965, p. 5.

([6]) A. BOUQUET, *Féticheurs et médecines traditionnelles du Congo-Brazzaville*, Mémoire O.R.S.T.O.M. n° 36, Paris, 1969.

([7]) P. G. WATERMAN, *Phytochem.*, 15, 1976, p. 347.

([8]) F. BÉVALOT, *D.E.P.S. de Chimie des Substances naturelles*, Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry, septembre 1974; F. BÉVALOT, M. LEBŒUF et A. CAVÉ, *Plantes med. et Phytoth.*, 10, 1976 (sous presse).

([9]) R. PARIS, Travaux non publiés, rapportés dans la référence ([4]).

([10]) R. F. IRVINE, *Woody Plants of Ghana*, Oxford, 1961.

([11]) A. BOUQUET, *Plantes médicinales du Congo-Brazzaville*, Document O.R.S.T.O.M. n° 13, Paris, 1972.

([12]) A. BOUQUET et M. DEBRAY, *Plantes médicinales de la Côte-d'Ivoire*, Document O.R.S.T.O.M. n° 32, Paris, 1974.

([13]) M. SHAMMA, *The Isoquinoline Alkaloids*, Academic Press-Verlag Chemie, 1972.

([14]) C. CAŞAGRANDE et G. FERRARI, *Farmaco, Ed. sci.*, 25, 1970, p. 442.

([15]) J. C. CRAIG et S. K. ROY, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 395; K. KOTERA, Y. HAMADA et R. MITSUI, *Ibid.*, 24, 1968, p. 2463.

([16]) H. GUINAUDEAU, M. LEBŒUF et A. CAVÉ, *Lloydia*, 38, 1975, p. 275.

([17]) M. HAMONNIÈRE, M. LEBŒUF et A. CAVÉ, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 921.

([18]) M. NIÉTO, A. CAVÉ et M. LEBŒUF, *Lloydia*, 39, 1976 (sous presse).

([19]) M. HAMONNIÈRE, *Thèse Doct. Pharmacie*, Châtenay-Malabry, mars 1976; M. HAMONNIÈRE, M. LEBŒUF et A. CAVÉ (à paraître).

Laboratoires de Matière Médicale,
Faculté de Médecine et de Pharmacie,
25000 *Besançon*
et
Faculté de Pharmacie,
92290 *Châtenay-Malabry.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Énergie minimale de dissociation de l'hémioxyde d'azote dans un champ électrique alternatif.* Note (*) de MM. **René Bes** et **René Routié**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude précédemment entreprise sur le chlorure de nitrosyle est poursuivie dans le cas de l'hémioxyde d'azote. On montre que l'énergie de dissociation d'une molécule d'hémioxyde d'azote passe par un minimum pour une certaine valeur du champ réduit.

Une précédente étude [1] relative au chlorure de nitrosyle a montré l'existence d'un maximum d'efficacité dans l'utilisation de l'énergie apportée par le champ électrique, afin de réaliser la dissociation de ce composé en monoxyde d'azote et chlore. On confirmait ainsi un des résultats essentiels de la théorie cinétique des réactions chimiques induites dans les décharges électriques [2].

L'objet de la présente Note est de signaler l'existence d'un phénomène semblable dans le cas de la dissociation primaire de l'hémioxyde d'azote sous l'effet du bombardement électronique suivant les deux réactions parallèles [3] :

(1) $$N_2O \rightarrow N_2 + 1/2\,O_2,$$

(2) $$N_2O \rightarrow NO + 1/2\,N_2.$$

En admettant l'hypothèse suivant laquelle la mobilité des ions est négligeable devant celle des électrons [2] et dans l'approximation d'un champ uniforme [4], l'expression de la constante de vitesse apparente de dissociation k (s^{-1}) mesurée expérimentalement, et égale à la somme des constantes de vitesse apparentes des réactions (1) et (2), est telle que [5] :

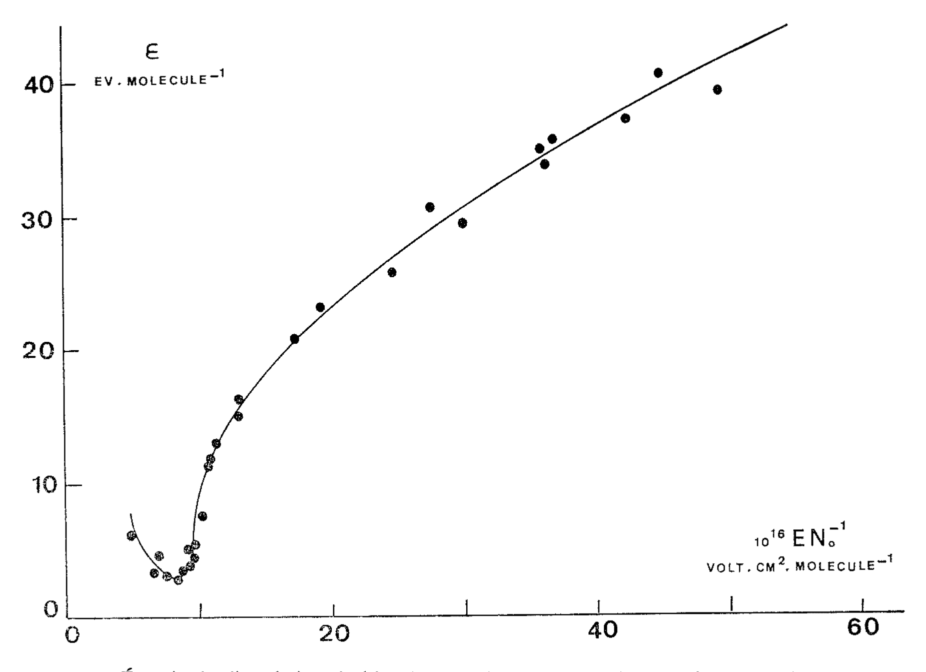
(3) $$k = 4\sqrt{2}\,\frac{\alpha_d}{q\,W}\,\frac{C_D}{S}\left(V - \frac{C_G}{C_T}V_0\right)F,$$

où α_d désigne la valeur réelle de la constante de vitesse globale de dissociation ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$); q, la charge de l'électron; W, la vitesse induite moyenne des électrons dans le sens du champ électrique; C_D, C_G, C_T les capacités respectives du diélectrique solide, de l'espace gazeux soumis à la décharge et du réacteur pris dans son ensemble; S la surface moyenne des électrodes; F la fréquence du courant; V et V_0 les valeurs efficaces respectives de la tension appliquée et du potentiel de maintien de la décharge électrique dans le gaz.

L'énergie de dissociation ε (eV.mol^{-1}) est calculée par la relation (²) :

$$\varepsilon = \frac{2^{1/2} q W}{\alpha_d} \frac{E}{N_0}, \tag{4}$$

où N_0 est la concentration moléculaire initiale de l'espèce qui se dissocie; $E = V_0/d$, le champ électrique (*d*, distance interélectrodes).



Énergie de dissociation de l'hémioxyde d'azote en fonction du champ réduit.

On a porté sur la figure les valeurs de ε_{N_2O} en fonction du champ réduit E/N_0.

L'énergie de dissociation d'une molécule d'hémioxyde d'azote est minimale et égale à environ 3 eV pour un champ réduit compris entre 7 et 9.10^{-16} V.cm^2.mol^{-1}.

(*) Séance du 29 mars 1976.

(¹) A. Savall, G. Lacoste et R. Routie, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 603.
(²) R. Lunt, *Advan. Chem. Ser.*, 80, 1969, p. 452.
(³) J. Mahenc, H. El Khemiri et R. Bes, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 345.
(⁴) J. D. Thornton, *Advan. Chem. Ser.*, 80, 1969, p. 372.
(⁵) G. Lacoste et R. Bes, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 141.

Institut du Génie chimique,
chemin de la Loge,
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'interactions moléculaires orientées entre un hydrocarbure aromatique et divers hydrocarbures aliphatiques non saturés.* Note (*)

de Mlle **Odette Bagno** et M. **Michel Lamotte**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les déplacements spectraux de la première bande d'absorption électronique de l'anthracène en solution dans une vingtaine de solvants oléfiniques ont été mesurés. On en déduit que les carbures aliphatiques non saturés donnent lieu à des corrélations d'orientation avec l'anthracène semblables à celles déjà observées avec les carbures saturés et que les énergies d'interactions sont comparables dans les deux cas.

De telles interactions, amplifiées par le microenvironnement, peuvent jouer un rôle important dans le milieu membranaire où est inséré le pigment visuel.

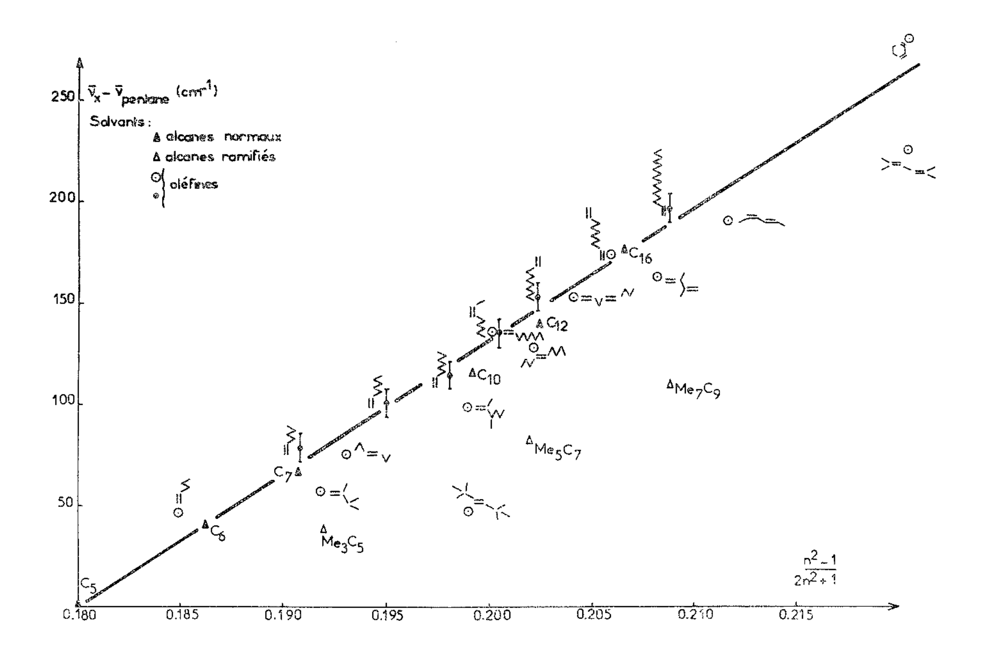
La mesure des déplacements des maximums d'absorption de plusieurs hydrocarbures aromatiques en solution dans divers alcanes normaux ou ramifiés a montré qu'il y a toujours un déplacement plus faible dans l'alcane ramifié que dans l'alcane normal possédant le même nombre d'atomes de carbone [(1), (2)]. Pour interpréter ce résultat on a supposé l'existence de corrélations d'orientation entre les molécules aromatiques et les molécules d'alcanes normaux. En l'absence de moment dipolaire permanent l'origine de telles corrélations a été attribuée à des interactions moléculaires orientées du type London qui dépendent de la polarisabilité des molécules en présence. Des conclusions semblables avaient déjà été déduites de mesures de l'anisotropie optique de molécules aromatiques en solution dans les alcanes (3).

Bien que les interactions moléculaires ainsi mises en évidence soient de faible importance dans les liquides, car constamment contrariées par l'agitation thermique et la grande fluidité du milieu, il apparaît aujourd'hui qu'elles sont susceptibles de jouer un rôle important dans différents milieux biologiques où le microenvironnement peut les amplifier. C'est ainsi qu'un modèle de membrane biologique a été proposé par Bothorel et Lussan dans lequel ces interactions interviendraient entre les chaînes lipidiques et les groupes aromatiques des protéines [(5), (6)]. Il est à noter que l'une des hypothèses émises pour expliquer la sensibilité spectrale très étendue des pigments de la vision est basée sur l'existence de fortes interactions de dispersion ou dipôle-dipôle-induit entre les chaînes polyéniques et les groupes aromatiques des lipoprotéines qui les environnent [(7), (8), (9)]. Selon cette hypothèse, avancée en particulier par Irving (9), la polarisabilité du microenvironnement serait le paramètre le plus important dont dépendent les propriétés spectroscopiques des pigments de la vision. Il paraissait donc intéressant d'essayer de mettre en évidence des interactions orientées entre carbures aromatiques et chaînes de carbures aliphatiques non saturées comme nous l'avions fait dans le cas des chaînes aliphatiques saturées (1).

Il eût été souhaitable de prendre comme chromophore témoin celui d'un polyène mis en présence de divers solvants aromatiques convenablement choisis pour créer le microenvironnement propice à faire ressortir les effets de la polarisabilité sur la transition électronique. Malheureusement ceci n'est pas possible étant donné que seul le benzène et ses dérivés sont des liquides. Nous avons donc été amenés à considérer le problème inverse : la mesure des déplacements spectraux de la première bande d'absorption d'un carbure aromatique, l'anthracène, en solution dans divers carbures aliphatiques non saturés dont la longueur d'onde des bandes d'absorption est inférieure à 300 nm.

Dans le cas d'une interaction isotrope d'un solvant et d'un soluté non polaires, la théorie de Bayliss ([10]) prévoit que les déplacements doivent être proportionnels à la fonction $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$, où n est l'indice de réfraction du solvant.

Sur la figure ci-dessous nous avons porté en ordonnées les déplacements mesurés des maximums d'absorption de la bande (^1L_a) de l'anthracène dans les divers solvants en



prenant le pentane comme solvant de référence. La fonction de Bayliss calculée pour chaque solvant est portée en abscisse. Nous avons également indiqué, à titre de comparaison, les déplacements mesurés dans les alcanes.

Les résultats obtenus suggèrent les remarques suivantes :

— La relation de Bayliss n'est bien suivie que dans le cas de carbures de structures analogues. Sur la figure on constate que les points correspondant aux carbures aliphatiques comportant une ou deux doubles liaisons non conjuguées se placent sensiblement sur la même droite que ceux qui correspondent aux carbures aliphatiques saturés.

— La présence de deux doubles liaisons conjuguées n'entraîne pas un déplacement plus important que celui qu'on observe pour un alcane de même indice de réfraction. Les mesures de déplacements montrent même qu'ils sont légèrement plus faibles pour les 2-3 diméthylbutadiène et 2-5 diméthyl 2-4 hexadiène que pour les alcanes correspondants.

— Les déplacements sont plus faibles dans les solvants oléfiniques à chaînes ramifiées que dans ceux qui possèdent une chaîne linéaire. Le sens des écarts par rapport à la droite représentative des alcanes normaux laisse supposer que les interactions sont alors plus faibles. Les arguments en faveur de cette interprétation ont été développés précédemment [(1), (2)].

D'une manière générale on constate que le modèle de Bayliss qui repose sur l'isotropie du milieu n'est pas systématiquement applicable et que les déplacements spectraux dépendent d'un paramètre lié à la structure individuelle des molécules de solvant et non pas de la polarisabilité moyenne du milieu. Dans la mesure où les déplacements spectraux des bandes d'absorption sous l'effet des forces de dispersion reflètent principalement des interactions soluté-solvant à l'état fondamental ([2]), il apparaît que ce sont les molécules de solvant offrant la configuration la plus dépliée qui donnent lieu aux interactions les plus grandes avec le soluté aromatique, que la chaîne comporte ou non une à deux doubles liaisons. On peut admettre que ces configurations favorisées donnent lieu à des interactions orientées entre les molécules de carbure aromatique et les molécules de solvant éthylénique comme cela avait été montré entre les aromatiques et les alcanes.

En conclusion, étant donné que le milieu fluide fait apparaître des corrélations d'orientation moléculaire du même ordre de grandeur entre un soluté aromatique d'une part et un alcane ou un alcène d'autre part, il n'est pas exclu que les interactions entre chaînes polyéniques du rétinal et les résidus aromatiques des protéines en contact jouent un rôle aussi important que celui attribué à l'interaction entre alcane et résidu aromatique des protéines dans les membranes.

(*) Séance du 29 mars 1976.

([1]) M. Lamotte et J. Joussot-Dubien, *Chem. Phys.*, 2, 1973, p. 245.

([2]) M. Lamotte, J. Joussot-Dubien, M.-J. Mantione et P. Claverie, *Chem. Phys. Letters*, 27, 1974, p. 515.

([3]) C. Such, C. Clément et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 228.

([4]) P. Bothorel et C. Lussan, *Comptes rendus*, 266, série D, 1968, p. 2492.

([5]) P. Bothorel et C. Lussan, *Comptes rendus*, 271, série D, 1970, p. 680.

([6]) P. Bothorel, E. Dulos et J.-P. Desmazes, *Comptes rendus*, 272, série D, 1971, p. 1683; P. Bothorel, E. Duclos, J.-P. Desmazes et B. Le Grives, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 1231.

([7]) J.R. Wiesenfeld et E.W. Abrahamson, *Photochem. Photobiol.*, 8, 1968, p. 487-493.

([8]) A. Lewis, R.S. Fager et E.W. Abrahamson, *J. Raman Spectroscopy*, 1, 1973, p. 465-470.

([9]) C.S. Irving, G.W. Byers et P.A. Leermakers, *Biochemistry*, 9, 1970, p. 858-864.

([10]) N.S. Bayliss et E.G. McRae, *J. Phys. Chem*, 69, 1954, p. 1002.

Laboratoire de Chimie physique « A »,
E.R.A. n° 167,
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Formulation théorique des lois cinétiques en régime non isotherme.* Note (*) de MM. **Alain Fèvre**, **Michel Murat** et **Claude Comel**, présentée par M. Georges Champetier.

En se basant sur les deux hypothèses suivantes : (*a*) l'équation de vitesse en régime isotherme est la forme limite de l'équation de vitesse en régime dynamique, (*b*) la variation de température en régime dynamique affecte la fréquence de l'apparition des germes de la nouvelle phase, une formulation théorique des lois $g(x)$ est proposée pour le régime non isotherme.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que la vitesse d'une réaction en régime non isotherme dépendait nécessairement de trois variables : le temps t, la température T, et la vitesse de chauffe T′. Nous considérons maintenant que l'équation de vitesse en régime isotherme est la forme limite d'une équation plus générale : celle du régime dynamique. Ceci se traduit par :

$$v = k(\mathrm{T})f(x) = \lim_{\mathrm{T}' \to 0} k(\mathrm{T}, \mathrm{T}')f(x), \tag{1}$$

$k(\mathrm{T}, \mathrm{T}')$ est une fonction de T et de T′

$f(x)$ est une fonction du seul taux de conversion. Elle est invariante au cours du passage à la limite, ce qui nous permet de conserver les mêmes expressions $g(x)$ qu'en régime isotherme $(dx/f(x) = dg(x))$.

En régime isotherme, étant données les droites de pente $-\mathrm{Q/R}$ représentant $\ln k$ en fonction de $1/\mathrm{T}$, on doit avoir quelle que soit la variation de T′ avec t :

$$\lim_{\mathrm{T}' \to 0} k(\mathrm{T}, \mathrm{T}') = \mathrm{A}_0 \exp\left(-\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}}\right). \tag{2}$$

L'équation de vitesse en régime isotherme s'écrit alors :

$$\frac{dg(x)}{dt} = k(\mathrm{T}, \mathrm{T}') \exp\left(-\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}}\right), \tag{3}$$

avec $k(\mathrm{T}, 0) = \mathrm{A}_0$ et $k(\mathrm{T}_0, \mathrm{T}') = \mathrm{A}_0$ car à l'instant $t = 0$ pour lequel $\mathrm{T} = \mathrm{T}_0$ (température de début de réaction), l'influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de la réaction est nulle.

En montée linéaire de température $\mathrm{T}' = \varnothing = \mathrm{Cte}$. L'intégration de (3) donne

$$g(x) = \frac{1}{\varnothing} \exp\left(-\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}}\right) \mathrm{F}(\mathrm{T}, \varnothing) + \mathrm{C}(\varnothing). \tag{4}$$

$\mathrm{F}(\mathrm{T}, \varnothing)$: fonction de la température et de la vitesse de chauffe $\varnothing$. $\mathrm{C}(\varnothing)$: fonction de la seule variable $\varnothing$.

Quand elles sont définies pour $x = 0$ toutes les expressions $g(0)$ sont nulles : $g(0) = 0$. Comme $x = 0$ pour $\mathrm{T} = \mathrm{T}_0$ nous pouvons écrire quel que soit $\varnothing$: $\mathrm{F}(\mathrm{T}_0, \varnothing) = 0$ et $\mathrm{C}(\varnothing) = 0$.

Posons

$$F(T, \varnothing) = (T - T_0) A(T, \varnothing),$$

où A (T, Ø) est une fonction analogue à F (T, Ø), et substituons cette expression dans (4) : nous obtenons

$$g(x) = A(T, \varnothing) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t, \tag{5}$$

où Q est l'énergie apparente d'activation et A (T, Ø) une fonction qu'il reste à préciser, et qui traduit l'influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de la réaction.

L'analyse théorique des lois cinétiques couramment utilisées en régime isotherme [(2), et (3)] montre que la constante de vitesse k est toujours proportionnelle à la fréquence n d'apparition de la nouvelle phase. Si nous nous appuyons sur la relation proposée par Borelius (4) et Becker (5) :

$$n \propto \exp\left(-\frac{E + W(T)}{RT}\right),$$

nous pouvons écrire

$$k \propto \exp\left(-\frac{E + W(T)}{RT}\right),$$

E est l'énergie d'activation et W le travail (rapporté à une particule) pour former un germe de croissance.

Pour formuler A (T, Ø) nous émettons l'hypothèse que la variation de température en régime dynamique affecte la fréquence n et perturbe plus spécialement la formation du germe.

Selon Becker (5) le travail W de formation du germe peut se mettre sous la forme suivante :

$$W = \frac{\omega}{(1 + c T)^2}, \tag{6}$$

dans laquelle ω et c sont des fonctions de x, ω faisant intervenir les énergies de liaison des atomes dans le solide.

L'expérience montre qu'en régime isotherme la somme $E + W_i(T) = Q$ (6) ne varie pas de façon sensible avec x ou T sur l'intervalle de température considéré. On peut trouver deux explications à ceci :

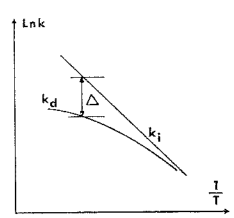
1° le travail isotherme W_i est bien inférieur à E dans l'intervalle considéré et pour le domaine de température étudié, donc Q # E, et l'expression de k en régime isotherme s'écrit :

$$k_i = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

2° en régime isotherme $\omega = \omega_i$ est sensiblement constant sur l'intervalle considéré et $c_i T \ll 1$ dans le domaine de température étudiée, donc $Q = E + \omega_i$

$$k_i = A_0 \exp\left(-\frac{E+\omega_i}{RT}\right).$$

En régime dynamique si W_d varie avec T c'est que ω et c ne sont plus les mêmes qu'en régime isotherme et dépendent par conséquent de la vitesse de chauffe.



Comparons régime isotherme et régime dynamique. Pour ce faire, portons sur un même graphique les valeurs de $\ln k_i$ et de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ (*fig.* 1). L'écart Δ entre la droite et la courbe s'écrit :

$$\Delta = \ln k_i - \ln k_d = \frac{W_d - W_i}{RT} \quad \frac{\omega_d}{RT} \frac{1}{(1+c_d T)^2} - \frac{\omega_i}{RT} \frac{1}{(1+c_i T)^2}.$$

L'expression de A (T, Ø) devient donc

$$A(T, \emptyset) = A_0 \exp(-\Delta),$$

Δ est bien une fonction Δ (T, Ø) puisque nous avons admis que ω et c varient avec Ø. Les conditions aux limites précédantes s'écrivent :

$$\Delta(T, 0) = \Delta(T_0, \emptyset) = 0,$$

c'est-à-dire

$$(7) \qquad \frac{\omega_d}{RT_0} \frac{1}{(1+c_d T_0)^2} - \frac{\omega_i}{RT_0} \frac{1}{(1+c_i T_0)^2} = 0.$$

Détaillons maintenant les cas envisagés plus haut :

1° $W_i \ll E$ où $W_i \neq 0$. Dans ces conditions Q = E. Compte tenu de la condition (7) Δ s'écrit :

$$\Delta = \frac{\omega_d}{R}\left[\frac{1}{T(1+c_d T)^2} - \frac{1}{T_0(1+c_d T_0)^2}\right] - \frac{\omega_i}{R}\left[\frac{1}{T(1+c_i T)^2} - \frac{1}{T_0(1+c_i T_0)^2}\right],$$

2° $c_i T \ll 1$. Dans ce cas $W_i = \omega_i$:

$$\Delta = \left(\frac{\omega_d}{R(1+c_d T)^2} - \frac{\omega_i}{R}\right)\frac{1}{T}.$$

Compte tenu de la condition (7) Δ s'écrit :

$$\Delta = \frac{\omega_d}{R}\left[\frac{1}{T(1+c_d T)^2} - \frac{1}{T_0(1+c_d T_0)^2}\right] - \frac{\omega_i}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right].$$

Remarque. — Pour les faibles vitesses de chauffe, la température varie peu en cours de réaction, et on peut admettre que c_d T est encore petit devant l'unité. Dans ces conditions, Δ est pratiquement une fonction linéaire de la température

$$\Delta \simeq \frac{\omega_i - \omega_d}{R\,T_0^2}(T - T_0).$$

En conclusion l'expression de $g(x)$ en régime dynamique est la suivante :

$$g(x) = A_0 \exp(-\Delta) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t,$$

les expressions de Δ étant clairement définies et accessibles expérimentalement. Nous présenterons dans une prochaine publication la vérification expérimentale de la formulation proposée dans le cas de la décomposition thermique d'hydrates.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) C. Comel, A. Fèvre et M. Murat, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 845.
(2) A. Fèvre et M. Murat, *J. Thermal Anal.*, 7, 1975, p. 429.
(3) A. Fèvre et M. Murat, *J. Thermal Anal.*, 7, 1975, p. 445.
(4) G. Borelius, *Ann. der Phys.*, 33, 1938, p. 517.
(5) R. Becker, *Ann. der Phys.*, 32, 1938, p. 128.

(6) L'indice *i* caractérise le régime isotherme, l'indice *d* le régime dynamique.

M. M. et A. F. :
Laboratoire de Chimie appliquée de l'I.N.S.A. de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne;*

C. C. :
Laboratoire de Cinétique et Génie chimique de l'I.N.S.A. de Lyon
et
U.E.R. de Chimie-Biochimie de l'Université Claude-Bernard,
Lyon I,
69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Similitude entre les propriétés hydrogénante et hydrogénolysante des associations iridium-rhénium et celles de l'osmium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Brunelle**, **André Sugier** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les propriétés catalytiques des catalyseurs bimétalliques à base d'iridium et de rhénium déposés par échange sur une alumine à grande surface ont été étudiées dans l'hydrogénolyse du *n*-pentane et l'hydrogénation du benzène. Un effet d'association entre les deux métaux est mis en évidence. On observe d'une part une exaltation par un facteur dix des activités catalytiques et d'autre part une profondeur d'hydrogénolyse différente de celle prévisible par simple juxtaposition des deux métaux.

L'espèce bimétallique obtenue pour des teneurs atomiques voisines d'iridium et de rhénium permet de retrouver sensiblement les propriétés catalytiques de l'osmium, c'est-à-dire du métal qui possède globalement la même formule électronique.

INTRODUCTION. — La recherche de corrélations entre la structure électronique des alliages des métaux de transition et leur activité dans un certain nombre de réactions constitue, de nos jours, un domaine d'études très important en catalyse hétérogène.

Après avoir examiné l'effet de l'addition de cuivre et d'or, sur les propriétés hydrogénante et hydrogénolysante de l'iridium ([1]), il nous a semblé intéressant d'associer à celui-ci un élément dont la couche *d* est moins riche en électrons que celle des métaux du groupe 1*b*.

Le rhénium a été choisi dans ce but car il permet d'encadrer un métal très hydrogénolysant comme l'osmium [([2]), ([3]), ([4])] et présente de plus un intérêt particulier, tout comme l'iridium, dans les réactions de reformage catalytique.

La présente Note concerne par conséquent l'étude de l'hydrogénolyse du *n*-pentane et de l'hydrogénation du benzène sur des catalyseurs iridium-rhénium préparés par échange ionique avec une alumine de grande surface spécifique.

1. EXPÉRIMENTATION. — Les catalyseurs iridium-rhénium dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau sont préparés par échange anionique de solutions aqueuses des acides chloroiridique et perrhénique ([5]) avec une alumine de 250 m^2/g. Après un temps d'imprégnation de 24 h, les échantillons sont lavés à l'eau distillée, séchés à 120°C pendant 24 h puis calcinés 3 h à 500°C avant d'être réduits sous hydrogène à 550°C pendant 6 h. Il a été vérifié qu'à cette température la totalité du rhénium se trouve à la valence zéro.

La dispersion des métaux et le nombre total des sites métalliques superficiels sont déterminés par chimisorption d'hydrogène en statique en supposant une stœchiométrie d'adsorption H-métal de 1 pour les deux éléments.

Les mesures cinétiques sont réalisées en système dynamique et à pression atmosphérique dans les conditions opératoires suivantes : pour l'hydrogénolyse du pentane, $H_2/C_5H_{12} = 10$, T = 185°C; pour l'hydrogénation du benzène, $H_2/C_6H_6 = 40$, T = 30°C.

2. RÉSULTATS. — Des essais préliminaires ont été réalisés afin de s'assurer que, ni les limitations diffusionnelles, ni le support ne perturbaient les mesures cinétiques. Celles-ci ont été effectuées systématiquement à des taux de conversion inférieurs à 5 p. cent.

Les vitesses initiales d'hydrogénolyse et d'hydrogénation exprimées en moles de réactif transformées par heure et par atome-gramme d'iridium+rhénium superficiels ont été reportées sur la figure 1 en fonction de la fraction atomique en iridium des catalyseurs. Les courbes en traits discontinus représentent les activités moyennes pondérées et calculées à partir des vitesses spécifiques des deux métaux iridium et rhénium en supposant l'absence d'interaction entre ceux-ci.

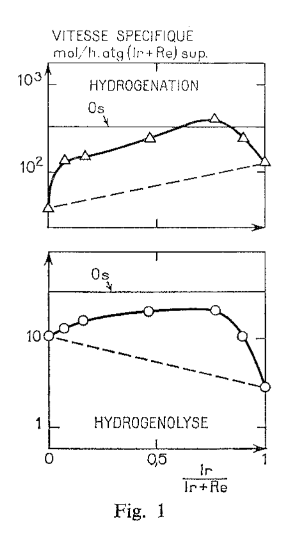


Fig. 1

La différence entre les deux types de courbes met en évidence une synergie qui introduit pour les deux réactions étudiées une exaltation des activités d'un facteur 10 environ.

Cet effet ne peut vraisemblablement pas être imputé pour l'hydrogénolyse à une évolution du facteur géométrique étant donné la faible variation de dispersion constatée pour nos catalyseurs iridium-rhénium [(1), (6)]. De plus, il ne peut expliquer la synergie observée dans la réaction « facile » d'hydrogénation du benzène. Il est donc raisonnable de penser que ces effets sont le résultat d'une interaction électronique entre les deux métaux mis en œuvre.

La figure 2 présente la variation de la profondeur de l'hydrogénolyse du *n*-pentane mesurée à des conversions inférieures à 1 p. cent en fonction de la fraction atomique en iridium des catalyseurs iridium-rhénium. Cette profondeur est définie par la relation suivante :

$$P = \frac{(C_1+C_2)-(C_3+C_4)}{(C_1+C_2+C_3+C_4)},$$

avec C_i, nombre de moles de l'hydrocarbure saturé contenant i atomes de carbone.

P peut varier de 0 pour un métal « doux » comme le platine et le palladium donnant des quantités sensiblement équivalentes de méthane+éthane et de propane+butane, à 1 pour un métal « dur » ne donnant que de l'éthane et/ou du méthane (7).

La courbe en traits discontinus représente comme pour les activités, l'évolution théorique de la profondeur initiale de l'hydrogénolyse en supposant l'absence d'interaction entre les métaux iridium et rhénium. La différence entre les deux courbes met également

en évidence un effet d'association qui se traduit par la formation d'une espèce active moins « dure » que ne le voudrait la simple juxtaposition des deux métaux.

Cet effet d'association étant constaté, il était intéressant de comparer l'activité des couples iridium-rhénium à celle du métal intermédiaire, à savoir l'osmium. Pour ce faire, un catalyseur osmium-alumine a été préparé par échange anionique d'une solution aqueuse d'acide chlorosmique avec le même support. Ses activités hydrogénante et hydrogéno-

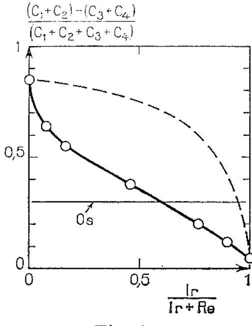


Fig. 2

lysante sont représentées sur la figure 1 par les deux droites en trait fin. Il apparaît ainsi que l'association d'iridium et de rhénium permet de retrouver des activités voisines de celles de l'osmium. Il est de plus remarquable de constater que la profondeur initiale de l'hydrogénolyse obtenue sur le catalyseur osmium/alumine (droite en trait fin de la figure 2) est très proche de celles obtenues avec le catalyseur iridium-rhénium dont le rapport atomique est voisin de 1.

TABLEAU

Caractéristiques des catalyseurs iridium-rhénium/alumine

Pourcentage en poids d'iridium	Pourcentage en poids de rhénium	Pourcentage en atomes d'iridium	Volume H_2 chimisorbé (ml/g)	Dispersion (*)
0,50	–	100	0,087	0,30
0,47	0,05	90	0,090	0,29
0,42	0,12	77	0,093	0,29
0,25	0,28	46	0,096	0,31
0,095	0,45	17	0,107	0,33
0,045	0,51	8	0,072	0,22
–	0,58	0	0,063	0,18

(*) Hypothèses : stœchiométries rhénium-hydrogène et iridium-hydrogène égales à 1.

Il faut cependant se garder d'effectuer une exploitation trop quantitative de ces résultats en raison de la difficulté expérimentale d'accès à la composition et à la structure superficielle exacte des cristallites bimétalliques. Par ailleurs, les résultats obtenus dépendent certainement des conditions de préparation des catalyseurs supportés.

CONCLUSION. — Indépendamment des réserves exposées, il apparaît que la réalisation d'associations iridium-rhénium supportées sur alumine a permis de retrouver « artificiellement » les activités et sélectivités du métal encadré par ces deux éléments, à savoir l'osmium.

On peut aussi noter que les catalyseurs iridium-rhénium ne constituent pas un cas particulier et que des résultats similaires ont été obtenus par ailleurs pour d'autres couples [1]. L'association d'iridium et d'or a permis par exemple de retrouver qualitativement les activités hydrogénolysante, isomérisante et cyclisante du platine ainsi que des distributions semblables en produits d'hydrogénolyse.

(*) Document retiré du pli cacheté n° 15.699 déposé le 21 juillet 1975, ouvert à la demande des auteurs en la séance du 16 février 1976.

(1) J. P. Brunelle, A. Sugier et R. Montarnal (à paraître).
(2) J. H. Sinfelt, *Adv. in Catal.*, Academic Press, 23, 1973.
(3) R. Maurel et G. Leclercq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1971, p. 1234.
(4) M. Boudart et L. D. Ptak, *J. Catal.*, 16, 1970, p. 90.
(5) J. P. Brunelle et A. Sugier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1545.
(6) J. P. Brunelle, A. Sugier et J. F. Le Page (à paraître).
(7) R. Montarnal et G. Martino, *Deuxième Séminaire franco-soviétique sur la catalyse*, Kiev, septembre 1974.

Laboratoires de l'Institut français du Pétrole,
1 *et* 4, *avenue de Bois-Préau,*
92502 *Rueil-Malmaison;*
Rhône-Poulenc,
182-184, *avenue Aristide-Briand,*
92160 *Antony.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude voltampérométrique de la cémentation du cobalt par le zinc.* Note (*) de Mlle **Mireille Goubot**, MM. **Michel Libert**, **Gérard Barbey et Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

La cémentation est couramment utilisée industriellement pour purifier les solutions de sulfate de zinc mais elle reste très empirique. L'utilisation de la voltampérométrie (sur électrode de mercure de zinc et d'antimoine) permet tout d'abord de situer le problème puis d'avancer un début d'explication sur le rôle de l'antimoine Sb^{III} dans la cémentation de Co^{2+} par Zn.

INTRODUCTION. — Le procédé de cémentation consiste à faire précipiter un cation en solution par un métal plus électropositif, selon la réaction d'oxydoréduction [(1), (2)] :

$$n\,M^{m+} + \underline{m\,N} \swarrow \;\rightarrow\; \underline{n\,M} \swarrow + m\,N^{n+}.$$

Les solutions destinées à la préparation électrolytique du zinc sont purifiées selon ce procédé. Les impuretés dont il convient de se débarrasser (car elles nuisent à la fois à la qualité du dépôt et au rendement électrique) sont essentiellement Cu^{2+} et Co^{2+}.

On constate expérimentalement que si la cémentation par le zinc de Cu^{2+} et Cd^{2+} ne pose pas de problème, ce qui est normal compte tenu des valeurs respectives des potentiels normaux des différents couples redox intéressés, celle de Co^{2+} ne se fait pas, ce qui ne saurait s'expliquer par de simples considérations d'électronégativité.

Par ailleurs, le cobalt peut être cémenté par le zinc en présence de faibles quantités d'arsenic As^{III} ou d'antimoine Sb^{III}, cette méthode étant couramment utilisée industriellement [(3), (4)].

La littérature comprend de nombreux brevets et procédés industriels et, dans les publications à caractère plus fondamental [(5), (6), (7)], l'opinion généralement admise est que la surtension de dépôt du cobalt sur le zinc est très élevée et que l'antimoine, formant avec le cobalt ou avec le zinc des composés intermétalliques, le potentiel de dépôt du cobalt sur le zinc est devenue plus positive. Les difficultés de la cémentation du cobalt sur le zinc seraient dues aux ions Zn^{2+} (8).

Nous avons voulu aborder le problème sous l'aspect électrochimique. Nous avons donc étudié en voltampérométrie sur micro-électrode de mercure, de zinc et d'antimoine les différents ions Co^{2+}, Zn^{2+}, Sb^{III}.

MICRO ÉLECTRODE DE MERCURE. — L'électrolyte support est $K_2SO_4 . 10^{-1}$ M. La solution est acidifiée par H_2SO_4 dilué ou par un tampon tartrate-acide tartrique à pH 4,5.

L'antimoine est utilisé sous la forme de tartrate double de potassium et d'antimoine, soluble dans l'eau.

En milieu tamponné (pH 4,5) les pics de réduction des ions cobalt, antimonyle et zinc se trouvent à

$$Ep\left[Co^{2+} + 2\,e/Co\,(Hg)\right] = -1{,}4\ V/ECS,$$
$$Ep\left[Zn^{2+} + 2\,e/Zn\,(Hg)\right] = -1\quad V/ECS,$$
$$Ep\left[Sb^{III} + 3\,e/Sb\,(Hg)\right] = -1\quad V/ECS.$$

Ces valeurs permettent de comprendre pourquoi seul Co^{2+} n'est pas cémenté par le zinc, sa vague de réduction se situant à un potentiel plus négatif que celui du couple Zn/Zn^{2+} (qui est un système rapide).

En milieu non tamponné (pH 4,5) l'ion antimonyle présente deux pics de réduction à −1,15 et à 0,58 V/ECS. Le cobalt Co^{2+} se réduit à −1,4 V/ECS.

Par ajout d'ion antimonyle à une solution de cobalt Co^{2+}, on observe un déplacement anodique de la vague de réduction de Co^{2+}, déplacement de environ 250 mV.

Notons par ailleurs que l'addition de Sb^{III} n'entraîne aucune modification des vagues du couple Zn/Zn^{2+} et que le déplacement observé est bien dû à l'ion antimonyle et non à l'ion tartrate qui l'accompagne (aucun effet pour le tartrate de potassium).

Il semble donc que l'effet de Sb^{III} soit d'accroître la rapidité du système Co/Co^{2+}.

Ces différentes expériences réalisées sur une électrode de mercure permettent donc de penser que le rôle de l'antimoine est de modifier la cinétique de la réduction des ions Co^{2+}.

Néanmoins, ces conditions expérimentales étant assez éloignées de celles rencontrées dans la pratique il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude sur micro-électrode métallique.

MICRO-ÉLECTRODE DE ZINC. — Les courbes intensité potentiel ont été enregistrées à l'aide d'un montage à trois électrodes (électrode de zinc, électrode de platine, électrode de référence ECS).

Les solutions utilisées sont les mêmes que précédemment. Comme sur l'électrode de mercure, la vague de réduction du cobalt (E 1/2 = −1,20 V/ECS) se trouve à un potentiel inférieur à la vague de réduction du zinc (E 1/2 = −1,12 V/ECS).

Le tracé des courbes $i = f(E)$ de Co^{2+} en présence de Sb^{III} n'est pas reproductible.

L'étude des courbes courant en fonction du temps $i = f(t)$ à potentiel constant montre que le temps de polarisation de l'électrode est un facteur essentiel. Il se produit un dépôt à la surface de l'électrode ce qui modifie sa nature et rend le tracé $i = f(E)$ inutilisable.

MICRO ÉLECTRODE D'ANTIMOINE. — Les expériences ont été effectuées à température ambiante ainsi qu'à haute température.

L'électrolyte support est K_2SO_4 10^{-1} M à pH 4,5. Du cobalt (20 mg/l), du zinc et de l'antimoine (10 mg/l) sont ajoutés.

Ces concentrations correspondent à celles utilisées industriellement.

A température ambiante :

En milieu de pH tamponné, comme déjà vu sur l'électrode de mercure, la vague du cobalt ne se déplace pas. Par contre, à pH 4,5 non tamponné, les potentiels de demi-vague observés sont les suivants :

$$E\,1/2\,Co^{2+} = -1{,}29\ V/ECS,$$

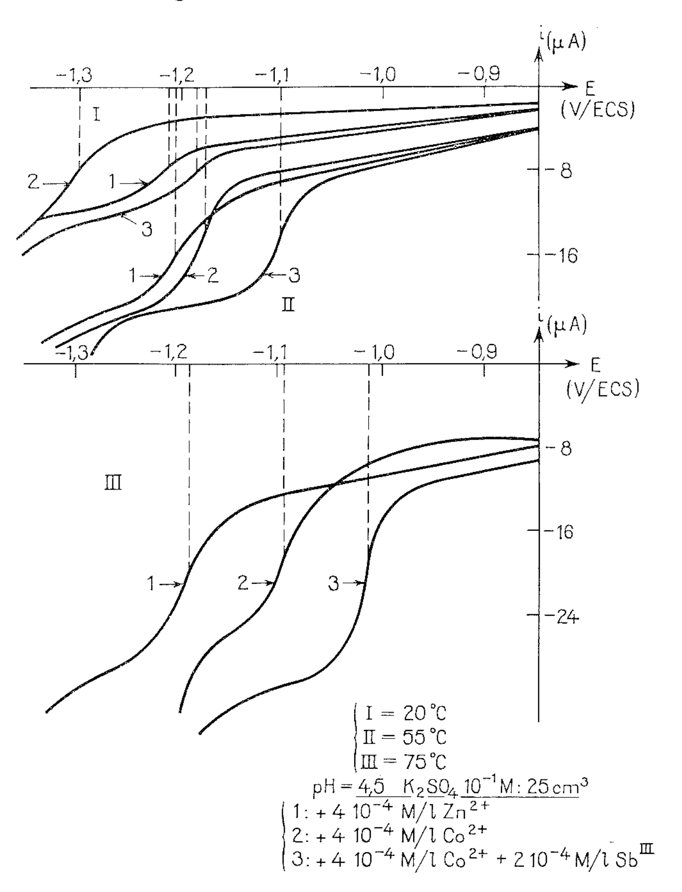
$$E\,1/2\,Zn^{2+} = -1{,}21\ V/ECS.$$

En présence de Sb^{III}, le potentiel de demi-vague du cobalt est −1,18 V/ECS ce qui laisse entrevoir la consommation d'ions H^+ dans la couche de diffusion.

Donc déjà à température ambiante, la réaction de cémentation $Co^{2+} + Zn \leftrightarrows Co + Zn^{2+}$ serait possible mais non totale. La constante de cette réaction serait

$$K = \frac{Zn^{2+}}{Co^{2+}} = 10.$$

En élevant la température, le déplacement des potentiels de demi-vague du cobalt en présence d'antimoine croît régulièrement. Nous obtenons le faisceau de courbes suivant :



Influence de la température $i = f(E)$.

Lorsque l'on atteint une température de 75°C, température utilisée pour la cémentation industrielle, la différence de potentiel entre les vagues de réduction du cobalt et du zinc est maintenant de

$$E\,1/2\,Co^{2+} - E\,1/2\,Zn^{2+} = 0{,}165\ V$$

et la constante de la réaction de cémentation est de $K = 10^{4,7}$, cette réaction est possible et peut maintenant être considérée comme totale. L'analyse logarithmique de ces vagues montre que les pentes 2,3 $RT/\alpha\, n\, F$ passent de 50 mV à 20°C à 17,5 mV à 75°C pour la vague Co^{2+} en présence de Sb^{III} ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la rapidité du système $(Co^{2+} + Sb^{III})$ à température élevée.

Pour préciser le rôle de l'antimoine sur le déplacement des courbes intensité potentiel du cobalt, nous poursuivrons ce travail en effectuant une étude analogue sur une électrode indicatrice de cobalt. Nous pourrons également voir l'influence de l'arsenic sur l'allure des courbes $i = f(E)$ du cobalt, l'arsenic étant également très utilisé dans les procédés de cémentation industriels.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) P. H. Strickland et F. Lawson, *Proc. Aust. Inst. Min. Met.*, n° 236, décembre 1970, p. 25-33.
(2) W. Roewer, *Erzmetall.*, 2, (12), 1958, p. 586-592.
(3) A. Fontana et R. Winand, *Metallurgie*, 11, n° 3, 1971, p. 162-179.
(4) A. Lange, *Erzmetall*, 18, n° 5, p. 242-252.
(5) C. Fischer Bartelk, A. Lange et K. Schwabe, *Electrochim. Acta*, 14, (9), 1969, p. 829-844.
(6) Fr. de Blander et R. Winand, *Electrochim. Acta*, 20, 1975, p. 839-852.
(7) M. E. Wadsworth, *Transmetall. Soc. A.I.M.E.*, 245, 1969, p. 1381-1394.
(8) M. Yunus, C. Capel Boute et C. Decroly, *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 885-900.
(9) G. Charlot, Badoz Lambling et Tremillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.
(10) J. Heyrovsky et S. Kouta, *Principles of Polarography*, 1re édition, Academic Press, New York, 1966.

Laboratoire de Chimie analytique de l'I.N.S.C.I.R.,
Groupe de Recherche de Chimie analytique
de l'Institut scientifique de Haute Normandie,
I.N.S.C.I.R.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

PHOTOÉLECTROCHIMIE. — *Effet photoélectrochimique sur les oxydes de quelques métaux de transition.* Note (*) de MM. **Paul Clechet, Jean-René Martin, René Olier,** et Mlle **Catherine Vallouy**, transmise par M. Gaston Charlot.

Les auteurs décrivent l'effet photoélectrochimique présenté par les oxydes de titane, de niobium, de tantale et de zirconium et l'influence de la longueur d'onde sur ce phénomène.

Le titane, le niobium, le tantale et le zirconium présentent une très grande résistance à la corrosion électrochimique. Cette propriété est due à la formation d'une couche passivante d'oxyde, stable dans des domaines suffisamment étendus de pH et de potentiel (1) pour conférer à ces métaux, et en particulier au premier cité (2), des qualités intéressantes pour la rectification électrolytique.

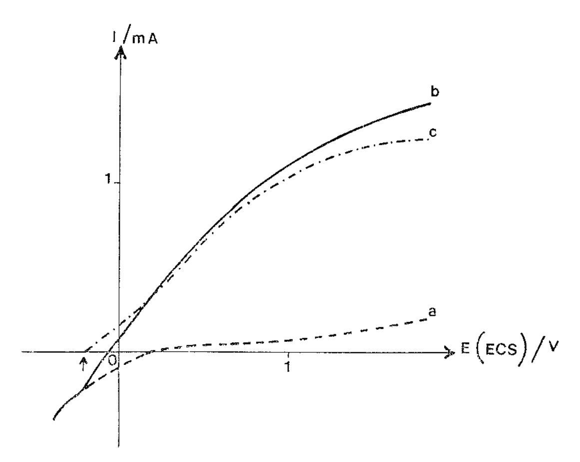


Fig. 1. — Courbes intensité potentiel du titane oxydé en milieu sulfurique molaire.
———, courant sous irradiation; – – – –, courant dans le noir; –•–•–, courant photo-induit.

Il a été montré récemment que le comportement électrochimique des oxydes de ces métaux-valves peut être influencé par une illumination [(3)-(6)].

Dans le but d'élucider le mécanisme de ces phénomènes et de les mettre à profit pour la réalisation de dispositifs photogalvaniques générateurs de courants (7) ou d'espèces chimiques, nous avons entrepris l'étude comparative des propriétés photoélectrochimiques des oxydes de ces quatre métaux de transition.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les électrodes photosensibles, de 6 cm^2 de surface, sont préparées à partir de feuilles des différents métaux, de pureté supérieure ou égale à 99,7 % (« Goodfellow Metals Ltd »).

La couche d'oxyde est obtenue par oxydation anodique en milieu acide sulfurique molaire, à température ambiante, avec une contre-électrode en platine.

Les conditions opératoires (temps et tension d'anodisation) sont choisies de manière à obtenir une réponse satisfaisante des électrodes photosensibles à l'illumination. Les tensions d'anodisation sont fixées à 80, 3,5, 5 et 8 V respectivement pour le titane, le niobium, le tantale et le zirconium.

Les courbes intensité-potentiel sont tracées à l'aide d'un potentiostat « Tacussel » type PRT 2 000, d'un pilote « Tacussel » type Servovit 2 A et d'un enregistreur « Sefram » Luxytrace. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée, la contre-électrode est en platine.

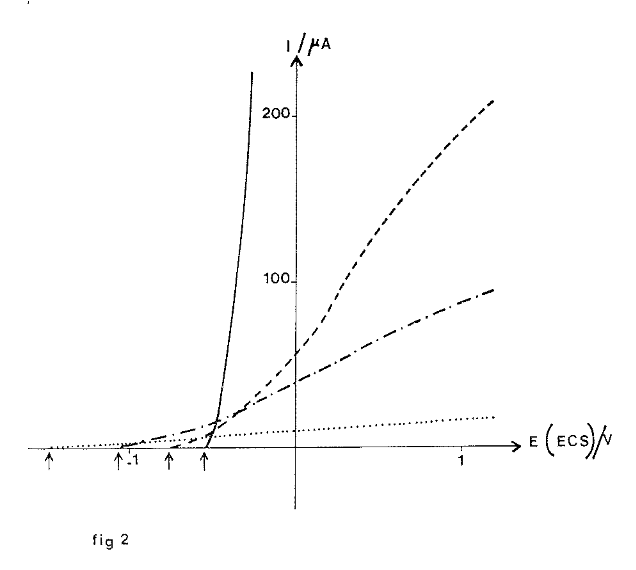


Fig. 2. — Courbes intensité potentiel de l'effet photoélectrochimique seul, à pH 7.
– – – –, niobium; –·–·–, tantale; . . . . . . , zirconium; ———, titane.

L'illumination, pendant le tracé de ces courbes, est assurée, à travers une fenêtre de quartz montée sur la cellule, par une lampe à vapeur de mercure haute pression « Philips » type HPK 125 placée à 30 cm de l'électrode semi-conductrice.

L'étude de la réponse photo-induite des électrodes semi-conductrices en fonction de la longueur d'onde est réalisée à l'aide d'un montage comprenant une lampe au xénon « Osram » type XBO 250, un monochromateur « Jobin-Yvon » type H 20 et un ensemble potentiostatique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La figure 1 représente les courbes intensité-potentiel, en milieu sulfurique molaire, relatives à l'électrode de titane oxydée, dans l'obscurité (*a*) et sous illumination (*b*). Au courant anodique, très faible dans l'obscurité (*a*), se superpose sous illumination un courant photo-induit. Celui-ci correspond à l'oxydation de l'eau en oxygène [(3), (4), (8)]. Il est possible de tracer la courbe intensité-potentiel (*c*) de l'effet photoélectrochimique seul par soustraction des courbes (*a*) et (*b*). La courbe (*c*) peut être tracée à différents pH. Elle nous permet de définir, pour chacun d'entre eux, un potentiel d'apparition du phénomène (E_{app}) (4).

Un comportement analogue est observé pour les trois autres oxydes. La figure 2 représente les courants anodiques photo-induits à pH 7 (tampon phosphate) sur les électrodes oxydées de titane, niobium, tantale et zirconium, en fonction du potentiel qui leur est

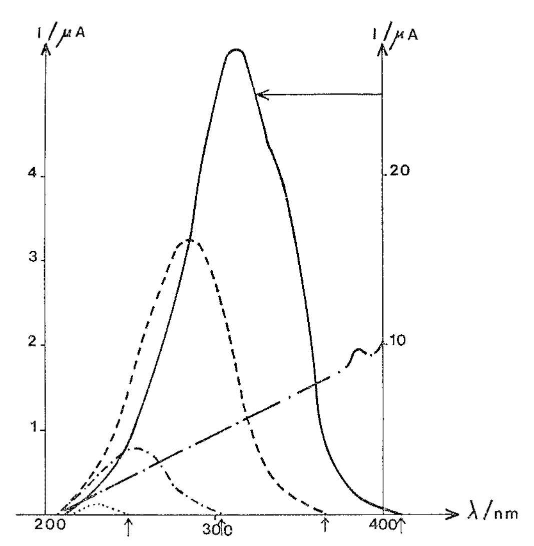


Fig. 3. — Courants photo-induits en fonction de la longueur d'onde. —·—, densité de rayonnement spectrale relative; ———, titane; – – – –, niobium; –·–·–, tantale; ......, zirconium.

SEUIL D'EXCITATION PHOTONIQUE (Sp)

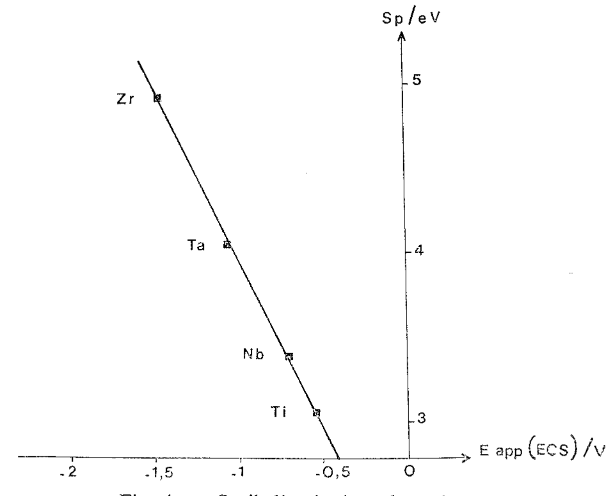


Fig. 4. — Seuil d'excitation photonique en fonction du potentiel d'apparition de la réaction photoélectrochimique.

imposé. On constate que le potentiel d'apparition, indiqué par une flèche verticale sur cette figure, dépend de la nature du semi-conducteur et que, dans nos conditions opératoires, la pente de ces courbes augmente avec la valeur du potentiel d'apparition.

Sur la figure 3 est portée l'intensité du courant photo-induit, dans les diverses électrodes, maintenues à un potentiel constant de 0,5 V/E.C.S., en fonction de la longueur d'onde incidente. La répartition spectrale relative de la densité de rayonnement de la lampe « Osram » au xénon est également portée sur cette figure. Elle montre que le courant photo-induit ne peut apparaître que si les photons incidents ont une énergie suffisante. Ce seuil d'excitation photonique (noté Sp) est fonction, en particulier, de la largeur de la bande interdite de l'oxyde considéré. Ce résultat est en accord avec le mécanisme proposé pour le processus primaire de l'effet photoélectrochimique qui fait intervenir la réaction de paires électron-trou dans le semi-conducteur ([9]).

Bien que le nombre des matériaux étudiés soit réduit, la figure 4 montre qu'il existe une relation linéaire entre l'énergie correspondant au seuil d'excitation photonique du solide et le potentiel d'apparition de la réaction anodique photo-induite.

Le potentiel d'apparition de la réaction anodique photo-induite semble dépendre à la fois du pH de la solution électrolytique et de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

(*) Séance du 29 mars 1976.

([1]) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à* 25°, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

([2]) P. J. Boddy, *J. Electrochem Soc.*, 115, (2), 1968, p. 199.

([3]) A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 238, (5358), 1972, p. 37.

([4]) P. Clechet, F. Juillet, J. R. Martin et R. Olier, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([5]) W. M. Graven, R. E. Salomon et G. B. Adams, U.S. Rep. T.I.D., 6514, 10 F2.

([6]) G. Krüger, *Electrochimica Acta*, 13, 1968, p. 1389.

([7]) P. Clechet, F. Juillet, J. R. Martin et R. Olier, *Colloque International C.N.R.S., Énergie solaire*, Toulouse, 1976.

([8]) M. S. Wrighton, D. S. Ginley, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse et A. Linz, *Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A.*, 72, (4), 1975, p. 1518.

([9]) W. H. Brattain et C. G. B. Garrett, *Bell System Tech. J.*, 34, 1955, p. 129.

Laboratoire de Chimie,
École centrale de Lyon,
B. P. n° 163,
69130 *Ecully.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude théorique de la déformation plastique homogène d'un cristal de structure cubique à faces centrées. Critique de la méthode de Taylor.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Suivant les hypothèses admises habituellement, la déformation plastique d'un cristal c. f. c. a lieu, en général, lorsque dans chacun des plans P_i de type { 111 } la cision est dirigée suivant l'un des vecteurs de type ⟨ 112 ⟩ et a une valeur τ bien déterminée. On a donc six cas différents dans chaque plan P_i et parmi toutes les combinaisons possibles, seules 24 d'entre elles correspondent à un tenseur des contraintes réalisables. Pour chacune d'elles le travail réel de déformation est indépendant de la rotation du réseau cristallin et du nombre de glissements mis en jeu : le critère de travail minimal proposé par Taylor n'a donc, en réalité, pas de signification. De plus, ce résultat montre que les hypothèses habituelles sur les lois du glissement méritent d'être revues. Au demeurant, la nouvelle méthode proposée est d'application facile.

En partant des idées de von Mises et en se basant sur un principe de travail minimal de déformation, Taylor a proposé une méthode permettant de calculer les glissements qui interviennent dans une déformation plastique homogène quelconque d'un cristal métallique de structure c. f. c. ou c. c. ([1]). Taylor estime que la déformation plastique la plus générale peut être obtenue avec cinq systèmes de glissement seulement. Nous avons déjà montré pourquoi cette conclusion est erronée et nous avons proposé une autre méthode de calcul [([2]) à ([7])].

Dans le cas du système c. f. c. il est généralement admis que la déformation plastique d'un cristal résulte de glissements indépendants suivant des plans P_i de type $\{111\}$ et dans des directions $\mathbf{G}_i$ de type $\langle 011 \rangle$; un glissement se produit lorsque la cision relative à P_i et **Gi** atteint une valeur déterminée τ. Bien que ces hypothèses aient été remises en cause à diverses reprises et en particulier à la suite d'expériences récentes ([8]) nous les utiliserons dans la suite de cette étude : nous nous proposons précisément d'examiner à quels résultats elles conduisent.

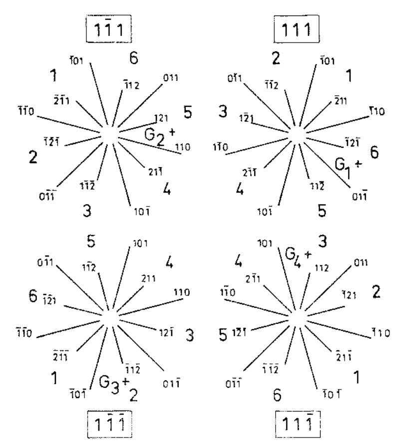
Dans le plan (111) orienté par le vecteur normal [111], un vecteur $\mathbf{G}_1$ quelconque permet de définir un glissement, ou cisaillement homogène.

Dans la figure, on a caractérisé un tel vecteur par son extrémité G_1 qui se trouve située, par exemple, dans le secteur 6 compris entre $[01\bar{1}]$ et $[\bar{1}10]$. Le glissement défini par G_1 met en jeu deux glissements élémentaires correspondant aux vecteurs $[01\bar{1}]$ et $[\bar{1}10]$. Conformément aux hypothèses précédentes les cisions suivant $[01\bar{1}]$ et $[\bar{1}10]$ dans le plan (111) ont la même valeur τ : c'est dire que dans le plan (111) la cision est dirigée suivant $[\bar{1}2\bar{1}]$ et qu'elle a pour valeur $2/\sqrt{3}\ \tau$.

Cette conclusion ne s'applique pas pour le cas limite d'un glissement défini par un vecteur de type $\langle 011 \rangle$ mais la suite montrera que nous n'avons pas à nous préoccuper de cette restriction. Dans le cas général, un glissement suivant le plan (111) se produit donc seulement si une cision $2/\sqrt{3}\ \tau$ s'exerce suivant l'un des six vecteurs de type $\langle 112 \rangle$ répertoriés dans la figure autour du pôle [111]. Utilisant les notations de précédentes publications [([4]) à ([7])], supposons que soit donnée la matrice $\overline{\overline{\mathrm{D}}}$ d'une déformation homogène infinitésimale quelconque. A toute rotation $\overline{\overline{\mathrm{R}}}$ correspond une matrice $\overline{\overline{\mathrm{G}}} = \overline{\overline{\mathrm{D}}} - \overline{\overline{\mathrm{R}}}$, qui définit quatre vecteurs $\mathbf{G}_i$ [([3]), ([4]), ([5])].

Au vecteur $\mathbf{G}_1$ correspond un point G_1 dans l'un des six secteurs du plan (111); il en est de même pour les vecteurs $\mathbf{G}_2$, $\mathbf{G}_3$, et $\mathbf{G}_4$ qui déterminent les points G_2, G_3 et G_4 dans les plans $(1\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(11\bar{1})$ respectivement.

Dans la figure où les plans de type $\{111\}$ ont été rabattus sur le plan (100), la matrice $\overline{\overline{G}}$ définit donc un ensemble de quatre points dans une combinaison de quatre secteurs qui peut être caractérisée par un nombre conventionnel de quatre chiffres : dans la figure on a par exemple la combinaison 6523.



Directions $\langle 011 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$ dans les plans $\{111\}$ rabattus sur le plan (100).

Or, pour que la matrice $\overline{\overline{G}}$ corresponde à un tenseur de contraintes symétrique, donc réalisable, les cosinus directeurs $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ des cisions τ_i qui sont toutes parallèles à des vecteurs de type $\langle 112 \rangle$, doivent respecter les relations :

$$\alpha_1-\alpha_2-\alpha_3+\alpha_4 = \beta_1+\beta_2+\beta_3+\beta_4,$$
$$\beta_1+\beta_2-\beta_3-\beta_4 = \gamma_1-\gamma_2-\gamma_3+\gamma_4,$$
$$\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3+\gamma_4 = \alpha_1+\alpha_2-\alpha_3-\alpha_4,$$

qui représentent pour le cas particulier $\tau_i = \tau$ les relations générales précédemment établies ([6]). Une combinaison prise au hasard n'est donc pas forcément réalisable et le calcul montre que seules les 24 combinaisons suivantes sont réalisables :

1111-1126-1261-1414	2356-2525-2611-2626	3445-3535-3562-3636
4444-4453-4534-4141	5623-5252-5344-5353	6112-6262-6235-6363

On peut montrer qu'elles se correspondent de diverses manières : on trouvera par exemple facilement comment se correspondent les combinaisons superposées des deux lignes précédentes.

Considérons alors l'une d'entre elles, la relation $\overline{\overline{G}} = \overline{\overline{D}} - \overline{\overline{R}}$, permet de montrer aisément que le travail virtuel de déformation est indépendant de $\overline{\overline{R}}$. Un calcul plus direct est toutefois utile. Avec les notations définies précédemment ([7]), le travail virtuel de déformation pour un cristal de volume unité s'écrit :

$$W = \sum_i \boldsymbol{\Sigma}_i \cdot \mathbf{G}_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \tau \sum_i (\alpha_i g_{ix} + \beta_i g_{iy} + \gamma_i g_{iz}),$$

$$W = \frac{1}{2} \tau \sum_i (\alpha_i d_{ix} + \beta_i d_{iy} + \gamma_i d_{iz}).$$

Comme le vecteur (d_{ix}, d_{iy}, d_{iz}) ne dépend pas de (p, q, r) on en déduit que le travail virtuel de déformation est indépendant de la rotation $\overline{\overline{R}}$: mais aucune des combinaisons non réalisables ne conduit au même résultat.

Soit alors $\overline{\overline{D}}$ la matrice d'une déformation homogène infinitésimale quelconque. Deux cas se présentent suivant que la combinaison définie par $\overline{\overline{G}} = \overline{\overline{D}}$ est réalisable ou non.

Dans le premier cas, toute rotation $\overline{\overline{R}}$ qui laisse les points G_1, G_2, G_3 et G_4 dans les quatre secteurs de la figure définis par $\overline{\overline{G}}$ conduit à un ensemble de quatre cisaillements qui résout le problème posé. Il existe donc une infinité de solutions qui correspondent toutes au même travail réel de déformation; parmi ces solutions figure celle qui correspond à la rotation nulle. On peut montrer d'autre part que si $\overline{\overline{R}}$ conduit à une combinaison différente de la combinaison initiale la nouvelle combinaison n'est pas réalisable.

Si la matrice $\overline{\overline{G}} = \overline{\overline{D}}$ ne correspond pas à une combinaison réalisable, on pourra, le plus souvent, lui associer une combinaison réalisable, unique dans tous les cas, définie par $\overline{\overline{G}} = \overline{\overline{D}} - \overline{\overline{R}}$, la matrice $\overline{\overline{R}}$ représentant une rotation convenable.

On obtient encore, comme dans le cas précédent, une infinité de solutions correspondant au même travail de déformation : dans ce cas toutefois, l'ensemble des rotations $\overline{\overline{R}}$ ne comprend pas la rotation nulle.

Ainsi, pour une matrice $\overline{\overline{D}}$ donnée, il existe en général une infinité de déformations $\overline{\overline{G}}$ réalisables qui correspondent toutes au même travail de déformation. Ce dernier étant une fonction continue des glissements, il reste inchangé si un ou plusieurs vecteurs $\mathbf{G}_i$ s'annulent ou se placent parallèlement à un vecteur de type $\langle 011 \rangle$. Autrement dit, pour toute combinaison réalisable, le travail de déformation est indépendant du nombre des glissements lorsqu'on fait varier $\overline{\overline{R}}$.

Dans ces conditions, le critère du travail minimal de déformation proposé par Taylor perd toute signification.

Toutefois, dans la mesure où l'on s'intéresse aux rotations du réseau cristallin, il serait possible de définir, pour chaque matrice $\overline{\overline{D}}$, une rotation moyenne $\overline{\overline{R}}m$ car les termes de l'ensemble des rotations $\overline{\overline{R}}m$ sont bornés. D'une manière plus précise, dans l'espace (p, q, r), les extrémités des vecteurs de coordonnées (p, q, r) caractérisant les rotations $\overline{\overline{R}}$ sont contenues dans le polyèdre défini par six groupes d'inéquations du type

$$h'_1 \leqq p+q \leqq h''_1, \qquad h'_2 \leqq p-q \leqq h''_2,$$

h'_1, h''_1, h'_2, h''_2, ... étant des constantes appropriées.

L'ambiguïté que nous avons mise en évidence n'est pas due à l'application d'un critère de travail minimal : elle résulte des hypothèses faites sur les lois du glissement. Bien qu'elles ne soient en contradiction avec aucun principe général de la physique, il paraît indiqué d'examiner avec soin le point de vue suivant lequel les systèmes de glissement ne sont pas physiquement indépendants ([8]).

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) G. I. TAYLOR, *J. Inst. Met.*, 62, 1938, p. 307.
(2) C. GOUX, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1327.
(3) C. GOUX, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1445.
(4) C. GOUX, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 255.
(5) C. GOUX, *Mém. Sc. Rev. Mét.* 72, 1975, p. 693
(6) C. GOUX, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 527.
(7) C. GOUX, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 729.
(8) F. GUISE et C. GOUX, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 175.

Département de Métallurgie,
École nationale supérieure
des Mines de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude comparative de copolymères séquencés polybutadiène-polystyrène et polybutadiène-polystyrène-polybutadiène : influence du nombre de séquences sur l'état conformationnel des chaînes macromoléculaires.* Note (*) de MM. **André Douy** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X aux petits angles et par microscopie électronique la structure lamellaire de copolymères biséquencés polybutadiène-polystyrène (BS) et triséquencés polybutadiène-polystyrène-polybutadiène (BSB) obtenus par polymérisation anionique sous vide. Nous avons mis en évidence l'effet du nombre de séquences sur la conformation des chaînes de polybutadiène et de polystyrène.

Depuis 1967, nous avons synthétisé par polymérisation anionique sous vide poussé un grand nombre de copolymères bi et triséquencés à base de styrène et de butadiène et nous avons étudié leur structure par diffraction des rayons X aux petits angles et par microscopie électronique. Nous avons ainsi déterminé le domaine d'existence des différentes structures en fonction de la composition du copolymère, de la concentration en solvant et de la température pour les copolymères polystyrène-polybutadiène (SB) [([1]) ([2])], polybutadiène-polystyrène-polybutadiène (BSB) [([3]), ([4])] et polystyrène-polybutadiène-polystyrène (SBS) ([5]). L'étude comparative des copolymères triséquencés SBS et BSB nous a, en particulier, permis d'établir le rôle de la position respective des séquences plastiques (S) et élastomériques (B) [([3]), ([5])]. Dans la présente Note nous allons décrire l'influence du nombre de séquences sur la conformation des chaînes macromoléculaires.

L'utilisation, comme copolymère triséquencé, d'un copolymère BSB est préférable à celle d'un copolymère SBS car le domaine d'existence de la structure lamellaire est plus étendu pour les copolymères BSB ([3]) que pour les copolymères SBS ([5]). Nous avons donc, pour réaliser notre étude, choisi de comparer un copolymère biséquencé BS 41 et un copolymère triséquencé BSB 411 obtenu par addition au copolymère BS 41 d'une troisième séquence de masse moléculaire équivalente à celle de la première séquence polybutadiène. Les caractéristiques moléculaires de ces deux copolymères (obtenus par polymérisation anionique sous vide, en solution dans le THF, avec un initiateur monofonctionnel le cumyl-potassium) sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

	% B	$\overline{M}_w$ B	$\overline{M}_w$ S	M_w/M_n
BS 41	39,6	25 000	38 000	1,1
BSB 411	57,9	52 000	38 000	1,1

I. ÉTUDE STRUCTURALE DES COPOLYMÈRES. — Nous avons déterminé la structure des copolymères BS 41 et BSB 411 en solution dans la méthyl-éthyl-cétone (MEC), le méthacrylate de méthyle et le styrène (avant et après polymérisation de ces monomères) et à l'état sec, par diffraction des rayons X aux petits angles et microscopie électronique ([1]). La structure de ces deux copolymères, illustrée par les figures 1 et 2 (micrographies relatives à des copolymères gonflés par 25 % de styrène postpolymérisé) est lamellaire. Chaque feuillet élémentaire résulte de la superposition de deux couches : l'une (bandes noires) formée par les séquences polybutadiène contrastées au tétroxyde d'osmium, l'autre (bandes claires) formée par les séquences polystyrène.

1. *Étude de la localisation du solvant.* — Pour pouvoir étudier l'influence du nombre de séquences sur la conformation des chaînes macromoléculaires, il faut connaître avec précision les épaisseurs d_A et d_B des lamelles contenant respectivement le polystyrène et le polybutadiène. Des considérations géométriques simples montrent que, en tenant

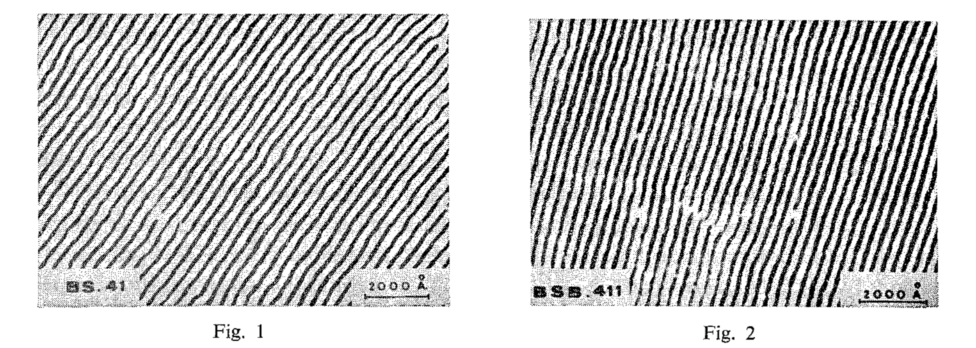


Fig. 1 Fig. 2

compte de la composition X_B du copolymère en butadiène, des volumes spécifiques $\bar{v}_A$, $\bar{v}_B$ et $\bar{v}_S$ des différentes séquences et du solvant et de la teneur en solvant $(1 - c)$, d_A et d_B peuvent être calculés à partir de l'épaisseur totale des feuillets d par les formules

$$d_B = d\left[1+\frac{c(1-X_B)\bar{v}_A+(1-c)\varphi_A\bar{v}_S}{cX_A\bar{v}_A+(1-c)\varphi_B\bar{v}_S}\right]^{-1} \quad (1)$$

et

$$d_A = d - d_B, \quad (2)$$

où apparaissent les proportions de solvant φ_A et φ_B localisées respectivement dans les lamelles d'épaisseur d_A et d_B $(\varphi_A + \varphi_B = 1)$.

Comme nous l'avons montré il y a quelques années ([6]), le coefficient de partage φ peut être calculé en comparant les intensités des différents ordres de diffraction; malheureusement cette méthode est relativement imprécise du fait des difficultés rencontrées pour mesurer l'intensité des raies de diffraction aux petits angles. Nous devons toutefois signaler que certains auteurs ([7]) ont récemment affirmé obtenir une précision supérieure à 1 % par « simple estimation visuelle » de l'intensité des raies. Nous préférons pour notre part, mesurer directement d_A et d_B sur des micrographies électroniques à l'aide

TABLEAU II

	d (Å)		d_A (Å)		d_B (Å)	
	RX	ME	RX	ME	RX	ME
BS 41	343	345	236	240	107	105
BSB 411	285	290	136	155	149	135

d'une optique de haute qualité (« Nikon »). Pour obtenir une bonne précision sur les valeurs de d (2 %) d_A et d_B (5 %) nous avons utilisé des coupes très fines et vérifié à l'aide d'une platine goniométrique que nos micrographies correspondaient bien à des sections perpen-

diculaires au plan des lamelles. Le tableau II donne les valeurs de d, d_A et d_B obtenues pour des copolymères gonflés par 25 % de styrène. Les valeurs de d_A et d_B fournies par les rayons X ont été calculées par les formules (1) et (2) en faisant l'hypothèse que

$$\varphi_A = \varphi_{PS} = 1$$

et $\varphi_B = 0$. La comparaison avec les valeurs de d_A et d_B fournies par la microscopie électronique montre que cette hypothèse est justifiée et que le solvant ne pénètre pas dans les microdomaines formés par les séquences polybutadiène, du moins dans les limites de précision de nos mesures.

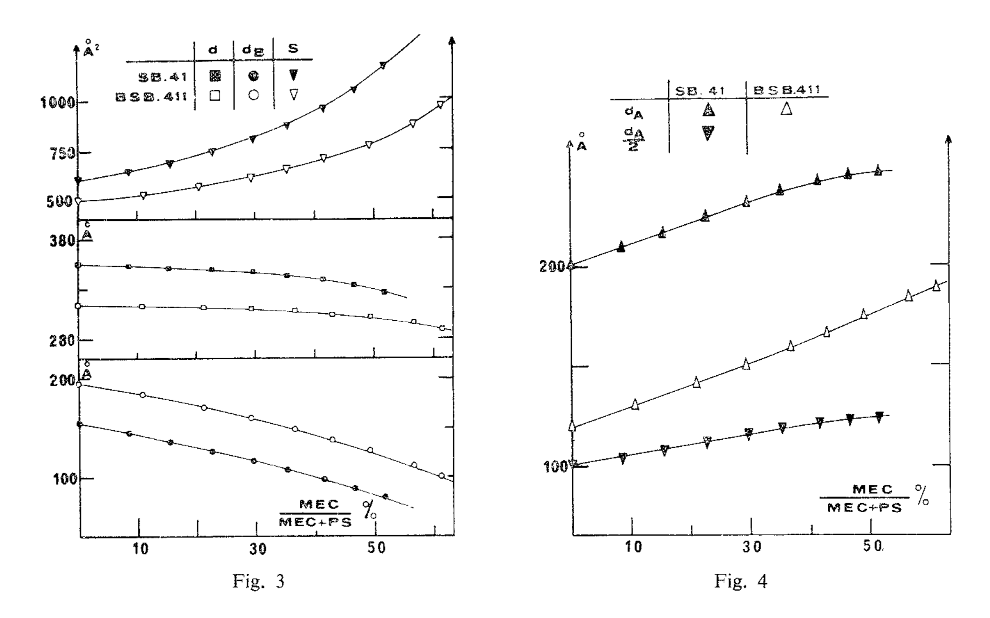


Fig. 3   Fig. 4

2. *Influence du nombre de séquences.* — Pour bien évaluer le rôle de la troisième séquence il faut d'abord considérer la disposition des différentes séquences dans les couches solubles et insolubles pour les copolymères biséquencés BS et triséquencés BSB. En effet, la lamelle d'épaisseur d_B contient deux chaînes de polybutadiène (PB) pour les deux types de copolymères; la lamelle d'épaisseur d_A contient deux chaînes de polystyrène (PS) dans le cas des copolymères BS mais seulement une chaîne de polystyrène (PS) dans le cas des copolymères BSB ([3]).

Nous avons porté dans les figures 3 et 4 la variation des paramètres structuraux de nos deux copolymères BS 41 (signes noir) et BSB 411 (signes blancs) en fonction du taux de gonflement des séquences polystyrène. On constate que l'addition au copolymère BS 41 d'une séquence de polybutadiène de masse pratiquement égale à sa première séquence pour obtenir le copolymère triséquencé BSB 411 provoque :

— une diminution de l'épaisseur totale des feuillets; ceci n'a rien de surprenant puisque quatre chaînes (deux de PS et deux de PB) contribuent à la formation du feuillet dans le cas du BS 41 contre trois chaînes (une de PS et deux de PB) dans le cas du BSB 411;

— une augmentation de l'épaisseur d_B, c'est-à-dire un étirement des chaînes de polybutadiène;

— une diminution de l'épaisseur d_A de la lamelle contenant les séquences polystyrène. Toutefois, pour conserver un nombre de chaînes de polystyrène constant il faut comparer le d_A du BSB 411 au $d_A/2$ du BS 41 (triangles noirs pointe en bas) et l'on constate alors une étirement des chaînes de polystyrène;

— une diminution de la surface spécifique S, conséquence logique de l'étirement des chaînes de copolymère puisque celui-ci doit conserver une densité donc un volume constant;

II. CONCLUSION. — L'addition d'une troisième séquence polybutadiène à un copolymère biséquencé BS provoque un changement important de la conformation des chaînes macromoléculaires. Cette modification conformationnelle se traduit par un étirement à la fois des chaînes de polybutadiène et des chaînes de polystyrène et se manifeste aussi bien pour le copolymère sec obtenu par évaporation du solvant de la mésophase à structure lamellaire que pour la mésophase elle-même. Un tel étirement des chaînes macromoléculaires dans les copolymères BSB ne doit pas être sans rapport avec le très large domaine d'existence de la structure lamellaire pour les copolymères BSB (la structure lamellaire couvre le domaine de composition allant de 33 à 70 % de polybutadiène) (3); c'est de plus, un paramètre important dont devra tenir compte toute étude thermodynamique des structures organisées de copolymères séquencés.

(*) Séance du 29 mars 1976.

(1) A. DOUY et B. GALLOT, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 14, 1971, p. 191.
(2) A. DOUY et B. GALLOT (sous presse).
(3) A. DOUY et B. GALLOT, *Makromol. Chem.*, 156, 1972, p. 81.
(4) B. GALLOT, *Pure Applied Chem.*, 38, 1974, p. 1.
(5) A. DOUY et B. GALLOT, *Makromol. Chem.*, 165, 1973, p. 297.
(6) M. GERVAIS, A. DOUY et B. GALLOT, *Comptes rendus.*, 276, série C, 1973, p. 391.
(7) M.L. IONESCU et A. SKOULIOS, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 257.

Centre de Biophysique moléculaire,
C.N.R.S.,
avenue de la Recherche Scientifique,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Synthèse et caractérisation de nouveaux composés de coordination :* GaX_3. *Oxyde de triphénylphosphine* (X = Cl, Br, I). Note (*) de MM. **Jacques Angenault** et **Jean-Claude Couturier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés de rapport 1/1 sont isolés sous deux variétés allotropiques à l'exception de $GaCl_3$.OTP. Les formes tricliniques obtenues avec chlorure et bromure sont isotypes, de même que les homologues orthorhombiques mis en évidence avec bromure et iodure. Les spectres correspondants sont indexés sur monocristal.

Les halogénures de gallium sont préparés par synthèse directe à partir de gallium métal 3 N. Ils sont purifiés par une série de distillations sous courant d'azote sec, puis sous vide. Hygroscopiques, ils sont conservés en tubes scellés et manipulés en boîte à gants. L'oxyde de triphénylphosphine (OTP) est un produit « Merck ». Les produits utilisés ont une pureté supérieure à 99 %.

Une solution de GaX_3 dans l'éther est ajoutée à l'oxyde de triphénylphosphine dissous dans l'éther, dans un rapport GaX_3/OTP = 1. La solution obtenue laisse, après évaporation, déposer des cristaux qui sont filtrés et séchés sous courant d'azote sec.

Une évaporation lente donne $GaBr_3.OTP_{triclinique}$, une évaporation rapide sous courant d'azote, $GaBr_3.OTP_{orthorombique}$. $GaCl_3$ et GaI_3 conduisent à une seule variété. Les composés isolés ne sont pas hygroscopiques.

L'analyse thermique différentielle a déterminé les points de fusion des composés et mis en évidence une transformation allotropique de $GaBr_3$-OTP.

Les résultats sont présentés ci-dessous :

Échauffement 50°C/h :

$$\text{fusions}\left\{\begin{array}{l} GaCl_3.OTP_{triclinique}\ 162°C, \\ GaBr_3.OTP_{triclinique}\ 150°C, \\ GaI_3.OTP_{orthorhombique}\ 122°C, \\ GaI_3.OTP\ \text{variété HT} \simeq 130°C; \end{array}\right.$$

$$\text{transformations}\left\{\begin{array}{l} GaBr_3.OTP_{orthorhombique} \xrightarrow{104°C} GaBr_3.OTP_{triclinique}, \\ GaI_3.OTP_{orthorhombique} \xrightarrow[\text{non observée}]{} GaI_3.OTPHT; \end{array}\right.$$

Échauffement 150°C/h :

$$GaBr_3.OTP_{orthorhombique} \xrightarrow{130°C} \text{Fusion.}$$

Les variétés HT restent stables même après des recuits de 15 jours à 80°C.

L'obtention de monocristaux permet l'indexation de quatre des cinq composés :

$GaCl_3$-$OTP_{triclinique}$ P1 ou P$\bar{1}$:

$$a = 18{,}35 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \quad b = 16{,}95 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \quad c = 17{,}08 \pm 0{,}08\ \text{Å},$$
$$\alpha = 107{,}61 \pm 0{,}01°, \quad \beta = 111{,}35 \pm 0{,}15°, \quad \gamma = 111{,}02 \pm 0{,}03°.$$

TABLEAU I

$GaCl_3$-$OTP_{triclinique}$

d_{obs} Å	d_{calc}	$h\ k\ l$	I
9,97	9,97	1 1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1 1	10
7,26	7,26 7,25	2 0 0 $\bar{2}$ 2 0	20
6,86	6,86	0 2 0 0 2 $\bar{2}$	90
5,64	5,64	$\bar{1}$ 3 $\bar{1}$	15
4,57	4,56	3 1 $\bar{1}$	40
4,37	4,37	$\bar{1}$ 3 1	20
4,27	4,27	$\bar{4}$ 2 0	100
4,04	4,03	2 2 0	70
3,960.....	3,960	$\bar{3}$ 2 $\bar{3}$ 3 0 1	20
3,835.....	3,845	1 0 $\bar{4}$ 1 0 3 1 3 $\bar{4}$	3
3,640.....	3,647	4 0 $\bar{4}$	40

Variété triclinique de $GaBr_3$.OTP isotype de l'homologue chloré :

$$a = 18{,}465 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad b = 17{,}32 \pm 0{,}01\ \text{Å}, \quad c = 17{,}29 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$\alpha = 108{,}26 \pm 0{,}02°, \quad \beta = 110{,}21 \pm 0{,}05°, \quad \gamma = 111{,}06 \pm 0{,}01°.$$

$GaBr_3$-OTP variété orthorhombique. P *b c a* :

$$a = 18{,}09 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \quad b = 14{,}36 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \quad c = 16{,}05 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

TABLEAU II

$GaBr_3$-$OTP_{orthorhombique}$

d_{obs} Å	d_{calc}	$h\ k\ l$	I
9,03	9,05	2 0 0	15
8,02	8,02	0 0 2	100
7,65	7,65	2 1 0	15
7,34	7,34	1 0 2	50
6,91	6,91	2 1 1	54
6,55$_5$.....	6,55$_5$	0 2 1	75
5,62$_5$.....	5,62$_5$	2 2 0	2
5,54	5,54	2 1 2	6
5,31	5,31	2 2 1	10
5,26	5,25$_5$	3 1 1	25
5,14	5,13$_5$	1 2 2	1
4,82$_2$.....	4,82$_2$	3 0 2	5
4,60$_5$.....	4,60$_5$	2 2 2	12
4,571.....	4,571	3 1 2	21
4,438.....	4,438	3 2 1	5
4,385.....	4,385	2 1 3	2
4,290.....	4,290	0 2 3	19
4,231.....	4,231	2 3 0	7
4,165.....	4,167	4 1 1	90
4,01	4,015	0 0 4	80

Variété orthorhombique de GaI_3-OTP isotype de l'homologue bromé :

$$a = 18,60 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 14,84 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 16,44 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

GaI_3-OTP seconde variété :

TABLEAU III

GaI_3-OTP HT

d_{obs} Å	I	d_{obs} Å	I
8,87	75	4,83	2
8,56	85	4,53	100
7,73	66	4,34	45
7,10	21	4,19	69
6,86	9	$4,05_5$	5
6,65	45	3,89	5
6,36	9	3,66	75
6,10	6	3,57	45
5,59	6	3,54	60

(*) Séance du 22 mars 1976.

Laboratoire de Chimie minérale
E.R. du 9 *C.N.R.S.*,
Université de Paris VI,
Tour 44, 2e étage,
4, *place Jussieu*,
75005 *Paris*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux phases ternaires ordonnées, isotypes de* V_6Si_5 : $Nb_{2+x}Cr_{4-x}Si_5$, $0 \leqq x \leqq 2$ et $Nb_{2+y}Mn_{4-y}Si_5$, $0 \leqq y \leqq 1{,}5$. Note (*) de MM. **Jean Steinmetz, Bernard Malaman, Jean-Marie Albrecht** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude précise le mode de substitution des atomes métalliques dans deux siliciures ternaires, isotypes de V_6Si_5 et Ti_6Ge_5, qui ont été préparés à 1 200°C.

Les résultats s'appliquent probablement aux phases déjà connues: $(Ti, Cr)_6Si_5$, $(Ti, Cr)_6Ge_5$ et $(V, Ti)_6Si_5$.

Le siliciure ternaire $Nb_2Cr_4Si_5$ a déjà fait l'objet d'une étude structurale complète ([1]); c'est une phase ordonnée, isotype de V_6Si_5 et Ti_6Ge_5 ([2]), avec trois positions atomiques pour les métaux dans la maille orthorhombique :

	x	*y*	*z*
T_1 = Nb 8 (*j*)	0,142	0,117	0,000
T_2 = Cr 8 (*j*)	0,439	0,245	0,000
T_3 = Cr 8 (*f*)	0,307	0,000	0,250

L'étude d'alliages préparés à 1 200°C, par réaction des poudres élémentaires, a montré que cette phase avait une teneur bien définie en silicium mais que les teneurs relatives en chrome et niobium pouvaient varier dans de larges limites.

Nous avons précisé cette observation et examiné parallèlement les alliages $(Nb, Mn)_6Si_5$.

A 1 200°C, une seule phase $Nb_{2+x}Cr_{4-x}Si_5$ s'étend dans tout l'intervalle : $0 \leqq x \leqq 2$, et les valeurs des paramètres cristallins augmentent régulièrement avec x, entre les limites suivantes :

$$15{,}81\,\text{Å} \leqq a \leqq 16{,}32\,\text{Å}, \qquad 7{,}497\,\text{Å} \leqq b \leqq 7{,}800\,\text{Å}, \qquad 4{,}879\,\text{Å} \leqq c \leqq 5{,}017\,\text{Å}.$$

Des monocristaux répondant à la formule $Nb_4Cr_2Si_5$ ont été préparés par recuit de lingots constitués d'un mélange des trois phases : $NbSi_2$, $Nb_5Si_3\,\alpha$, $(Nb, Cr)_6Si_5$. Leur étude aux rayons X a bien confirmé le groupe d'espace I *b a m*.

A 1 200°C, nous avons aussi préparé un siliciure isotype de manganèse, $Nb_{2+y}Mn_{4-y}Si_5$, dont le domaine d'homogénéité est plus étroit : $0 \leqq y \leqq 1{,}5$; les paramètres cristallins augmentent encore avec y et leurs valeurs limites sont respectivement :

$$15{,}64 \leqq a \leqq 15{,}96\,\text{Å}, \qquad 7{,}461 \leqq b \leqq 7{,}675\,\text{Å}, \qquad 4{,}942 \leqq c \leqq 4{,}999\,\text{Å}.$$

En supposant que ces phases avaient des structures ordonnées, comme $Nb_2Cr_4Si_5$, nous avons comparé les intensités mesurées sur les clichés de poudre et les intensités calculées pour toutes les distributions possibles des métaux dans les sites T_1, T_2 et T_3. Un excellent accord a été obtenu dans l'hypothèse d'une localisation du niobium dans le site T_1 pour $Nb_2Mn_4Si_5$ (R = 0,04), et dans les sites T_1 et T_2 pour $Nb_4Cr_2Si_5$ (R = 0,05) (tableau I).

TABLEAU I

$Nb_4Cr_2Si_5$ *et* $Nb_2Mn_4Si_5$: *Intensités observées et calculées*

$Nb_4Cr_2Si_5$

h k l	I_{obs}	$I_{cal, Nb}$ en T_2 et T_3	$I_{cal, Nb}$ en T_1 et T_2	$I_{cal, Nb}$ en T_1 et T_3
2 2 0	215	749	218	269
1 2 1, 5 1 0	279	296	262	427
4 1 1	453	578	478	152
1 3 0	70	57	28	89
0 0 2	300	158	361	113
2 0 2	85	354	89	105
3 3 0	329	579	296	540
6 1 1	560	716	586	440
5 2 1, 7 1 0, 6 2 0	920	1 016	916	1 053
2 3 1	1 000	886	969	671
3 1 2	623	1 000	616	1 000
4 0 2	111	70	115	143
0 2 2	342	868	348	373

$Nb_2Mn_4Si_5$

h k l	I_{obs}	$I_{cal, Nb}$ en T_1
4 0 0	85	90
2 1 1	50	83
2 2 0	105	104
1 2 1	243	229
5 1 0	63	68
4 1 1	211	205
3 2 1	90	91
0 0 2	324	288
2 0 2	48	51
1 1 2	28	36
3 3 0	375	380
6 1 1	580	567
5 2 1	560	550
3 1 2, 2 3 1, 7 1 0, 6 2 0	1 970	1 988
4 0 2	160	158
0 2 2	288	268
8 1 1	98	87

Le coefficient de reliabilité R a été obtenu en utilisant comme hypothèse de départ les positions atomiques données par Kripyakevich pour le composé $Nb_2Cr_4Si_5$ ([1]). Nous avons fait appel au programme mis au point par A. Courtois et J. Protas ([3]) pour le calcul d'affinement du facteur résiduel.

D'autres solutions solides $(T, T')_6Si\ (Ge)_5$ avaient déjà été préparées ([2]), et il avait été noté que les limites de substitution étaient toujours voisines de 33 ou 66 at %; cependant, l'étude de ces phases aux rayons X ne pouvait apporter aucune précision sur la distribution des atomes métalliques, car ceux-ci : titane, vanadium, chrome, avaient des numéros atomiques voisins.

Nos résultats permettent de supposer que toutes ces phases sont ordonnées (tableau II).

TABLEAU II

Positions atomiques dans les phases $(T, T')_6\ Si\ (Ge)_5$

Phases	Domaine d'homogénéité	Occupation des sites suivant x: T_1	T_2	T_3
$Nb_{2+x}\ Cr_{4-x}\ Si_5$	$0 \leq x \leq 2$	Nb	$(2-x)$ Cr, x Nb	Cr
$Ti_{2+x}\ Cr_{4-x}\ Si_5$	$0 \leq x \leq 2$	Ti	$(2-x)$ Cr, x Ti	Cr
$Nb_{2+x}\ Mn_{4-x}\ Si_5$	$0 \leq x \leq 1{,}5$	Nb	$(2-x)$ Mn, x Nb	Mn
$V_{6-x}\ Ti_x\ Si_5$	$0 \leq x \leq 2$	$(2-x)$ V, x Ti	V	V
	$2 \leq x \leq 4$	Ti	$(4-x)$ V, $(x-2)$ Ti	V
$Ti_{6-x}\ Cr_x\ Ge_5$	$0 \leq x \leq 2$	Ti	Ti	$(2-x)$ Ti, x Cr

Vu les analogies de rayons atomiques, il est probable que le niobium et le titane se placent préférentiellement dans le site T_1; vanadium, chrome et manganèse choisissent plutôt le site T_3 qui a un entourage particulier, avec deux atomes identiques proches-voisins; les substitutions qui se produisent dans le site T_2 expliquent les grands domaines d'homogénéité de certaines de ces phases.

(*) Séance du 1er mars 1976.

(1) P. I. Kripyakevich, Ya.P. Yarmolyuk et E. I. Gladyshevsky, *Kristal.*, 13, n° 5, 1968, p. 781.
(2) J. Hallais, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 321.
(3) A. Courtois et J. Protas, *Recueil de programmes cristallographiques*, Publication interne du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Nancy, 1973.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Université de Nancy I,
L. A. n° 158 *Chimie du Solide,*
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroborations : nouvelle synthèse et stéréochimie des homoisoflavanols*. Note (*) de MM. **B. Serge Kirkiacharian, Pierre Reynaud** et **Félix W. Wehrli**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée alcaline de la benzyl-3 hydroxy-4 coumarine permet d'accéder à deux benzyl-3 chromanols-4 (homoisoflavanols) diastéréoisomères. La stéréochimie de ces composés est précisée.

Le procédé de synthèse le plus employé en vue d'accéder aux benzyl-3 chromanones-4 **2** (homoisoflavanones) et aux benzyl-3 chromanols-4 **3** (homoisoflavanols) consiste à effectuer la réduction ménagée des benzylidène-3 chromanones-4 **1**. Celles-ci **1** sont pour leur part obtenues par condensation de chromanones-4 **5** avec des aldéhydes aromatiques en présence de catalyseurs alcalins ([1]) ou acides ([2]) selon le schéma I ci-dessous.

Schéma I

Les homoisoflavanones **2** constituent un groupe de dérivés hétérocycliques dont une douzaine de représentants naturels sont connus à ce jour ([3]). La découverte d'une nouvelle méthode de synthèse des homoisoflavanols présente donc un double intérêt : chimie des hétérocycles oxygénés d'une part et synthèse des substances naturelles d'autre part en raison de leur conversion possible en homoisoflavanones.

Sachant que l'hydroboration suivie d'oxydation des coumarines et des hydroxy-4 coumarines substituées ou non en position 3 permet de préparer des chromanols correspondants [([4]) à ([8])], on pouvait se demander si l'application de cette même réaction aux benzyl-3 hydroxy-4 coumarines conduirait au même type de résultats.

De fait, cette réaction a été mise en œuvre dans le cas de la benzyl-3 hydroxy-4 coumarine **4** en tant que modèle selon une technique bien connue ([9]). Par chromatographie sur colonne de silice deux homoisoflavanols ont été séparés dont le composé **5** *a* en faible quantité et le dérivé **5** *b* en quantité plus élevée. Après cristallisation de chacun de ces deux composés dans un mélange benzène-hexane, le composé **5** *a* présente un point de fusion de 112°C alors que le dérivé **5** *b* a un point de fusion de 144°C.

Leur structure a été retenue grâce à leurs spectres infrarouge, de masse et de résonance magnétique nucléaire. En effet ces deux homoisoflavanols sont caractérisés par l'absence de la bande carbonyle lactonique des coumarines vers 1 720 cm^{-1} et la présence d'un hydroxyle alcoolique vers 3 350 cm^{-1}. Leurs spectres de masse indiquent bien l'ion moléculaire M^+, $m/e = 240$. Enfin par oxydation chromique on obtient l'homoisoflavanone **3**. Cette dernière présente un point de fusion de 63°C après cristallisation dans un mélange benzène-hexane. Son spectre infrarouge indique une bande carbonyle vers 1 680 cm^{-1} caractéristique des chromanones-4 et son spectre de masse présente l'ion moléculaire M^+, $m/e = 238$. Enfin ce dérivé est identique à un échantillon de référence préparé par hydroboration suivie d'oxydation chromique de la benzyl-3 hydroxy-4 coumarine ([10]) par la superposition de leurs spectres infrarouges et la non-dépression du point de fusion de leur mélange. Les dérivés **5** *a* et **5** *b* sont donc probablement deux isomères ou deux diastéréoisomères et le schéma II ci-dessous indique l'ensemble des réactions mises en œuvre.

Schéma II

La suite de réactions benzyl-3 hydroxy-4 coumarine, homoisoflavanol et homoisoflavanone constitue ainsi une nouvelle voie d'accès de cette dernière.

La stéréochimie des homoisoflavanols étant inconnue, nous avons voulu la déterminer dans le cas des dérivés **5** *a* et **5** *b*. Pourtant le benzyl-3 chromanol-4 était bien décrit ([11]), toutefois, son point de fusion de 127°C ne correspondait à aucun des dérivés obtenus par hydroboration. L'étude stéréochimique de **5** *a* et **5** *b* a été envisagée par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire [100 MHz, $CDCl_3$, référence tétraméthylsilane]. Le spectre du dérivé **5** *a* présente un hydroxyle alcoolique vers $1{,}7.10^{-6}$ (1 H singulet) qui disparaît par addition de D_2O. Le proton en 3 apparaît en un massif compris entre $2\text{-}2{,}5.10^{-6}$ (1 H) et le groupement méthylène du reste benzyle fixé en 3 en un multiplet compris entre $2{,}5\text{-}3.10^{-6}$ (2 H). Les deux protons en 2 apparaîssent en un doublet centré à 4.10^{-6} (2 H). Le proton en 4 est un singulet élargi à $4{,}4.10^{-6}$ (1 H). Enfin, les protons aromatiques se retrouvent en un massif centré à 7.10^{-6} (9 H). Le spectre du dérivé **5** *b* présente un doublet dû à l'hydroxyle à $1{,}9.10^{-6}$ (1 H) qui disparaît par addition de D_2O. Le proton en 3 apparaît en un massif entre $2\text{-}2{,}4.10^{-6}$ (1 H) et le groupement méthylène du benzyle en un

multiplet compris entre $2{,}4\text{-}2{,}8.10^{-6}$ (2 H). Les deux protons en 2 apparaîssent en un multiplet entre $3{,}8\text{-}4{,}3.10^{-6}$ (2 H) tandis que le proton en 4 se traduit par un triplet à $4{,}4.10^{-6}$ (1 H). Les protons aromatiques sont centrés vers 7.10^{-6} (9 H).

Le proton H (4) devrait présenter un couplage vicinal avec le proton H (3) et probablement des couplages faibles de longue distance avec les deux protons en 2, H (2 α) et H (2 β). En réalité les spectres de **5** *a* et **5** *b* indiquent des couplages vicinaux faibles; alors que pour le premier on n'observe qu'un large singulet, celui du second apparaît sous forme d'un triplet ($J \simeq$ 3-4 Hz). Ce dernier se transforme en un doublet quand l'échantillon est agité avec D_2O indiquant ainsi la présence d'un couplage avec le proton de l'hydroxyle sur ce même sommet.

Les couplages du proton H 3 avec les deux protons H (2 α) et H (2 β) sont plus révélateurs. Pour le composé **5** *a* les deux protons sont sensiblement équivalents (J Gem = 11 Hz) et le couplage vicinal de l'un des deux protons H (2 α) est voisin de zéro tandis que pour celui du proton H (2 β) on n'observe pas de couplage. Pour le dérivé **5** *b* les protons H (2 α), H (2 β) ne sont pas équivalents et les couplages sont respectivement J H 2 α – H 3 = 2,5 Hz et J H 2 β – H 3 = 4 Hz.

De l'ensemble de ces résultats on peut conclure qu'une conformation où le proton H (3) est axial est à exclure sinon l'une des constantes de couplage J H (2 α) – H (3) ou J H (2 β) – H (3) serait voisine de 8-10 Hz. Le reste benzyle-3 est donc axial pour les deux dérivés. Dans ces conditions, l'hydroxyle en 4 peut être soit axial soit équatorial. Dans le premier cas (benzyle et hydroxyle en *trans*), l'angle dièdre entre les liaisons C – H (4) et C – H (3) est de l'ordre de 90°, ce qui conduit à un couplage voisin de zéro, ceci est en accord avec le spectre du composé **5** *a*. Si en revanche l'hydroxyle est équatorial (benzyle et hydroxyle en *cis*), l'angle dièdre des liaisons C – H (3) et C – H (4) est de l'ordre de 30°, ce qui correspond à un couplage de J = 6 Hz. La valeur observée pour le composé **5** *b* est J H (4) – H (3) = 4 Hz.

En considérant la structure demi-chaise pour le reste pyranne, on peut proposer les deux stéréochimies et conformations ci-dessous pour les composés **5** *a* et **5** *b*.

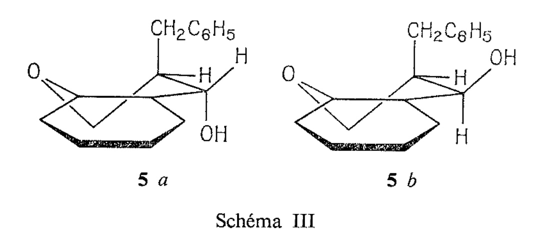


Schéma III

Cette interprétation s'appuie également sur d'autres observations. Dans le cas du composé **5** *b*, le proton de l'hydroxyle se couple avec le proton sur ce même sommet en 4. Ce type de couplage est assez exceptionnel dans le chloroforme où, en raison de leur mobilité les protons hydroxyle subissent un échange intermoléculaire rapide conduisant à un découplage chimique. Or, un tel couplage persiste pour le composé **5** *b* et l'échange intermoléculaire y est donc lent. En construisant le modèle moléculaire de **5** *b* selon Dreiding, on constate que le cycle phényle du groupement benzyle peut aisément présenter une conformation permettant au proton hydroxyle de donner lieu à un couplage de collision intra-

moléculaire, ceci est en accord avec la structure *cis* du composé **5** *b*. Enfin il est intéressant de noter que les protons méthylène H (2 α) et H (2 β) sont fortement non équivalents pour **5** *b*, ce qui peut être dû à la conformation particulière du reste benzyle.

La synthèse de divers homoisoflavanols et homoisoflavanones ainsi que celle de dérivés naturels est actuellement en cours.

(*) Séance du 16 février 1976.

(1) P. Pfeiffer, E. Breith et H. Hoyer, J. *Prakt. Chem.*, 237, 1931, p. 31.
(2) O. Dann et H. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1448 et 98, 1965, p. 1498.
(3) P. Bohler et Ch. Tamm, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3479.
(4) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 464.
(5) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1139.
(6) B. S. Kirkiacharian et D. Billet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3292.
(7) B. S. Kirkiacharian et H. Chidiac, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 795.
(8) B. S. Kirkiacharian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 999.
(9) G. Zweifel et H. C. Brown, *Organic Reactions*, 13, 1963, p. 1.
(10) B. S. Kirkiacharian, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, p. 162.
(11) P. Pfeiffer, K. Grimm et H. Schmidt, *Annalen.*, 564, 1949, p. 208.

B. S. K. et P. R. :
Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
92290 *Châtenay-Malabry;*

F. W. W. :
Laboratoire de recherche « Varian »,
Zug Suisse.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique de la paranitro phényl*-1 *diphenyl*-3.5 Δ_2 *pyrazoline*. Note (*) de MM. **Gérard Barbey** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

En milieu neutre, l'oxydation électrochimique de la para nitro phényl-1 diphényl-3.5 Δ_2 pyrazoline dans l'acétonitrile conduit au pyrazole correspondant à un dimère de la pyrazoline.

L'oxydation électrochimique de la para nitro phényl-1, diphényl-3.5 Δ_2 pyrazoline (P-N-P) effectuée récemment par F. Pragst et B. Siefke [1] a permis de mettre en évidence la formation du pyrazole correspondant. L'étude que nous avons effectuée sur le même produit nous a conduits également à la formation de ce pyrazole, mais nous avons pu également isoler un second produit obtenu par dimérisation de la pyrazoline.

Étude voltampérométrique. — En solution dans l'acétonitrile neutre non tamponné en présence de perchlorate de lithium 10^{-1} M, la paranitro phényl 1, diphényl-3.5 Δ_2 pyrazoline en solution 10^{-3} M présente deux vagues, l'une de potentiel de demi-vague bien défini : E 1/2 = 0,845 V/Ag$-$Ag$^+$ (10^{-1} M) et l'autre de potentiel de demi-vague E 1/2 = 1,52 V/Ag$-$Ag$^+$ (10^{-1} M).

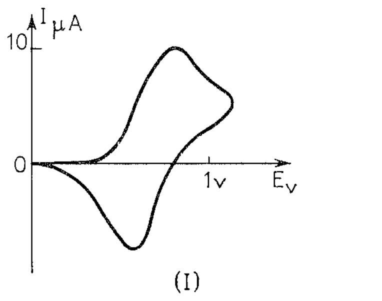
La première de ces vagues possède les caractéristiques d'une réaction électrochimique rapide uniquement contrôlée par la diffusion de l'espèce oxydable. La valeur du courant limite est légèrement supérieure à celle d'une vague correspondant à l'échange d'un électron pour une substance de coefficient de diffusion voisin. Cette vague correspond à la formation du radical cation suivant le mécanisme :

(PNP) $\underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}}$ (PNP$^{\cdot+}$)

Nous avons pu mettre en évidence la formation de ce radical cation en effectuant une étude en voltamétrie cyclique. En effet, lors d'un balayage effectué entre 0,4 et 1,2 V en milieu neutre à une vitesse de 60 V/mn, nous obtenons au cours du balayage retour un pic cathodique de hauteur sensiblement égale à celle du pic anodique (*fig.* 1, courbe I) et séparé de ce pic d'environ 80 mV. Nous avons également suivi au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé la formation du radical cation PNP$^{\cdot+}$.

En effet, l'électrolyse étant effectuée dans la cavité d'un spectrophotomètre, il apparaît une bande à 665 nm qui disparaît aussitôt que l'on arrête l'oxydation ce qui laisse supposer que ce radical cation est instable et se transforme alors en un nouveau composé qui s'oxyde

à son tour comme le montre une étude en voltamétrie cyclique à faible vitesse. En effet, pour une vitesse de balayage de 10 V/mn, nous obtenons toujours un seul pic anodique au premier balayage; par contre, au balayage retour, nous obtenons deux pics successifs en réduction et lors du deuxième balayage, un épaulement juste avant le pic anodique précédemment rencontré (*fig.* 1, courbe II) ce qui montre bien qu'à faible vitesse de balayage, PNP^{+} a le temps d'évoluer en solution et de se transformer alors en un composé à nouveau oxydable.



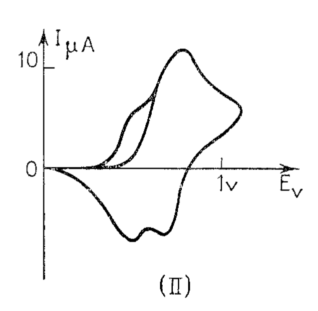


Fig. 1

Voltamétrie cyclique sur électrode de platine stationnaire d'une solution 10^{-3} M de PNP dans l'acétonitrile.

Courbe I : vitesse de balayage 60 V/mn. Domaine de balayage 0,4 V → 1,2 V/Ag—Ag^{+}.
Courbe II : vitesse de balayage 10 V/mn. Domaine de balayage 0,4 V → 1,2 V/Ag—Ag^{+}.

Lorsque nous effectuons une électrolyse à un potentiel de 1 V/Ag—Ag^{+}, la quantité d'électricité nécessaire correspond à 1,9 F/mole de PNP ce qui est en désaccord avec les résultats de F. Pragst et B. Siefke qui eux obtiennent 1,64 F/mole.

Pour comprendre ces résultats, nous avons effectué des électrolyses préparatives en prenant 500 mg de PNP et en nous plaçant à un potentiel de 1 V/Ag—Ag^{+}. Nous obtenons après extraction, chromatographie et recristallisation, deux produits dont les structures ont été déterminées par analyse, RMN, infrarouge et spectrométrie de masse.

Il s'agit du pyrazole analogue à celui mis en évidence par F. Pragst et que nous avons obtenu avec un rendement de 40 % :

et du produit suivant :

obtenu avec un rendement de 30 %.

Pour expliquer la formation de ces deux produits, nous avons proposé le mécanisme suivant :

La PNP comme nous l'avons vu précédemment s'oxyde tout d'abord en radical cation

$$\text{PNP} \overset{-e}{\rightleftarrows} \text{PNP}^{\cdot +}$$

Ce radical cation va alors évoluer de deux façons differentes dans la solution soit en s'oxydant à nouveau soit en se dimérisant :

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) F. PRAGST et B. SIEFKE, *J. Prakt Chem.*, 316, n° 2, 1974, p. 267-285.

Laboratoire de Chimie analytique de l'I.N.S.C.I.R.,
Groupe de Recherche de Chimie analytique
de l'Institut scientifique de Haute-Normandie,
I.N.S.C.I.R.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Caractérisation radiocristallographique de la transition spin faible → spin fort du nickel trivalent.* Note (*) de MM. **Jean Grannec**, **Philippe Sorbe**, **Bernard Chevalier**, **Jean Etourneau** et **Josik Portier**, présentée par M. Henri Moureu.

Cs_2KNiF_6 possède à température ordinaire une structure elpasolite de symétrie cubique. L'étude radiocristallographique a mis en évidence une distorsion quadratique à basse température qui confirme l'existence pour le nickel + III (d^7) d'une configuration électronique à spin faible qui évolue vers une configuration à spin fort lorsque la température croît.

Depuis plusieurs années de nombreuses études ont été réalisées sur les fluorures des éléments de transition dans lesquels ces éléments se trouvent à des degrés d'oxydation élevés. Nous nous sommes intéressés en particulier aux dérivés fluorés du nickel trivalent. En effet la structure électronique du nickel +III (d^7) est susceptible de conférer à ces composés des propriétés magnétiques particulières.

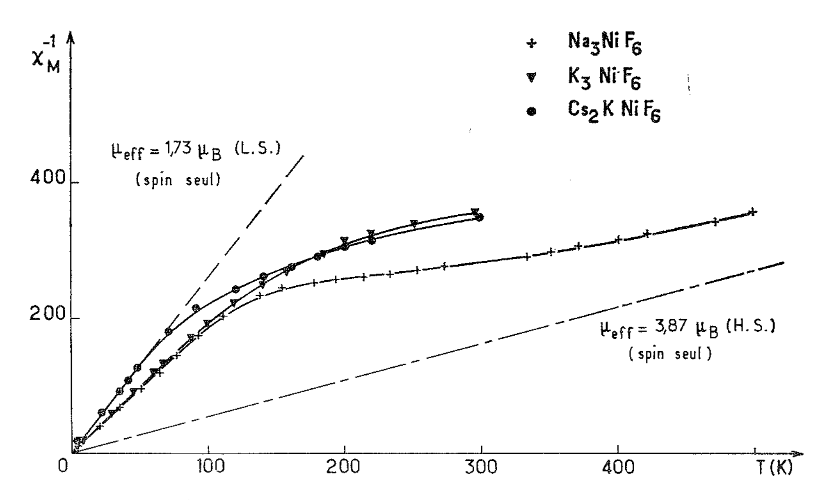


Fig. 1. — Variation de la susceptibilité molaire inverse avec la température.

Des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'existence de phases A_2BNiF_6 (A = Cs, Rb; B = K, Na) et A'_3NiF_6 (A' = K, Na, Li) [(1), (2), (3)]. Comme le montre la figure 1, les diverses courbes de variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque présentent des analogies remarquables. A chaque température ces composés semblent suivre une loi de Curie $\chi_M = C/T$ avec une valeur de C voisine de celle qui caractérise l'électron célibataire unique d'une configuration électronique d^7 à spin faible ($t_{2g}^6\, e_g^1$). Lorsque la température croît on observe dans tous les cas un changement de pente. Nous avons interprété ce phénomène par le passage d'une configuration $t_{2g}^6\, e_g^1$ à basse température à une configuration $t_{2g}^5\, e_g^2$ à haute température (3). On ne pourrait exclure toutefois d'une manière absolument catégorique l'éventualité d'une configuration à spin fort caractérisée par un couplage spin-orbite fonction de la température, dont l'évolution expliquerait la diminution de pente observée

Au cours de cette étude nous avons eu connaissance de mesures de spectroscopie électronique et de R.P.E. de Reinen et coll. sur certains hexafluorures de nickel trivalent ([4]). Ces auteurs ont mis en évidence une stabilisation de la configuration à spin faible due à un éclatement de Jahn-Teller de l'état ^2E_g de la configuration $t_{2g}^6 e_g^1$. La composante de plus faible énergie $^2A_{1g}$ qui en résulte est inférieure de 1 000 cm^{-1} environ à la composante de plus faible énergie $^4A_{2g}$ provenant de l'éclatement de l'état $^4T_{1g}$ de la configuration $t_2^5 e_g^2$. Ce résultat implique l'existence à basse température d'une configuration à spin faible.

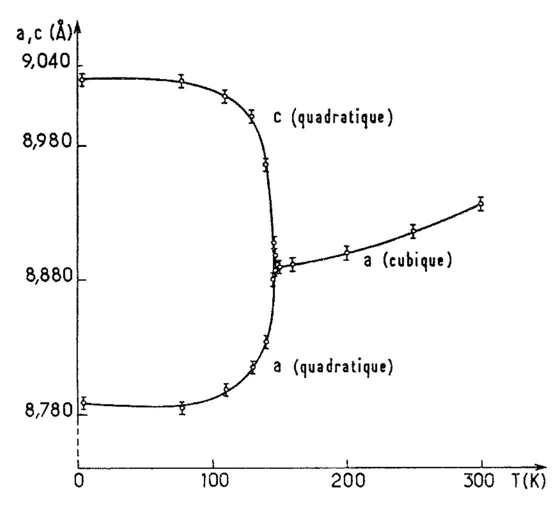


Fig. 2. — Variation des paramètres a et c de Cs_2KNiF_6 avec la température.

Dans le but de lever définitivement toute équivoque, nous avons entrepris l'étude radiocristallographique à basse température de la phase Cs_2KNiF_6. La présence du nickel dans la configuration $t_{2g}^6 e_g^1$ doit entraîner en effet une distorsion de type Jahn-Teller.

Cs_2KNiF_6 comporte à température ambiante une structure elpasolite de symétrie cubique avec un paramètre $a = 8{,}936$ Å ([1]). La simplicité de cette structure nous a suggéré de porter notre choix sur Cs_2KNiF_6. Par ailleurs le composé homologue du manganèse trivalent ($t_{2g}^3 e_g^1$) présente dès la température ambiante une distorsion quadratique due à l'effet Jahn-Teller. Il était donc raisonnable de supposer que le composé du nickel aurait le cas échéant un comportement analogue à température plus basse.

Préparation. — Cs_2KNiF_6, déjà signalé par E. Alter et R. Hoppe ([1]), a été préparé au laboratoire à partir du mélange en proportions stoechiométriques des fluorures binaires broyé en boîte à gants sèche. Cette synthèse a été effectuée en deux étapes :

1° action d'un courant de fluor dilué dans l'azote à 200°C. Cette fluoration ménagée conduit à la formation d'un composé ternaire du nickel tétravalent :

$$2\,CsF + NiF_2 + F_2 \rightarrow Cs_2NiF_6;$$

2° le mélange résiduel est chauffé ensuite à 400°C sous courant d'azote. Le schéma réactionnel est alors le suivant :

$$2\,Cs_2NiF_6 + 2\,KF \rightarrow 2\,Cs_2KNiF_6 + F_2.$$

TABLEAU

T (K)	(404) d_{obs} (044) (Å)	d_{obs} (440) (Å)	a (± 0,003 Å)	c (± 0,003 Å)
4,2	1,574 6	1,553 7	8,789	9,030
77	1,574 0	1,553 8	8,784	9,029
110	1,574 2	1,555 2	8,798	9,017
130	1,574 6	1,558 3	8,815	9,002
140	1,573 2	1,561 6	8,834	8,966
145	1,572 3	1,569 9	8,881	8,908
147,5	1,572 1	1,571 2	8,888	8,898
150	1,571 6	1,571 6	8,890	8,890
160	1,571 8	1,571 8	8,892	8,892
200	1,573 3	1,573 3	8,900	8,900
250	1,576 1	1,576 1	8,916	8,916
300	1,579 7	1,579 7	8,936	8,936

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 4,2 ET 300 K. — Cette étude a été réalisée sur un échantillon polycristallin à l'aide d'un appareillage mis au point au laboratoire ([5]).

Nous avons enregistré, par comptage statistique pas à pas, le profil des raies d'indice (400) et (440) de la phase cubique à diverses températures. Entre 300 et 150 K, la largeur à mi-hauteur des raies choisies restant pratiquement constante, la maille ne subit aucune distorsion. En revanche en-dessous de 150 K ces raies s'élargissent et à partir de 140 K apparaît pour chacune un éclatement en deux composantes avec un rapport d'intensité sensiblement égal à 2. Ce phénomène traduit l'apparition d'une transition cristallographique cubique → quadratique pour Cs_2KNiF_6 vers 150 K.

A l'aide d'une méthode de calcul automatique utilisant les positions angulaires des raies (440) et (404) du réseau quadratique nous avons pu déterminer les valeurs des paramètres a et c et préciser ainsi la température de transition cubique → quadratique. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau. La figure 2 illustre l'évolution de a et c en fonction de la température. Entre 4,2 et 77 K le rapport c/a ne varie pratiquement pas, il tend vers un lorsque la température croît de 77 à 150 K. L'hypothèse d'un changement de configuration avec la température est donc confirmée.

(*) Séance du 22 mars 1976.

([1]) E. ALTER et R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 405, 1974, p. 167.
([2]) J. GRANNEC, J. PORTIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (en cours de parution).
([3]) J. GRANNEC, L. LOZANO, P. SORBE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *J. Fluorine Chem.*, 6, 1975, p. 267.
([4]) D. REINEN, C. FRIEDEL et V. PROPACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 408, 1974, p. 187.
([5]) J. ETOURNEAU, B. CHEVALIER et L. RABARDEL, *J. of Physics E : Scientific Instruments*, 8, 1975, p. 930.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure lamellaire cristalline présentée par les systèmes copolymère-polybutadiène-polyoxyéthylène/xylène. Influence de la nature de la séquence amorphe sur le repliement des chaînes de polyoxyéthylène.* Note (*) de Mme **Monique Gervais**, MM. **Gilbert Jouan** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X aux petits angles, la structure lamellaire cristalline présentée par un copolymère séquencé polybutadiène-polyoxyéthylène mis en présence de xylène et nous avons établi l'influence de la teneur en xylène sur le nombre de replis ν du polyoxyéthylène cristallisé. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors d'une précédente étude de copolymères polystyrène-polyoxyéthylène a permis de montrer que ν diminue considérablement lorsque la séquence amorphe de polystyrène est remplacée par une séquence de polybutadiène de même masse moléculaire.

Dans les copolymères possédant une séquence amorphe et une séquence cristallisable, l'organisation des chaînes cristallisées est, dans une large mesure, déterminée par la séquence amorphe du copolymère ([1]).

Par une étude détaillée de copolymères polystyrène-polyoxyéthylène (SOE) nous avons montré l'influence de la masse moléculaire de la séquence amorphe et de la composition du copolymère sur le nombre de plis des chaînes cristallisées de polyoxyéthylène (POE) ([2]). Il s'est avéré que :

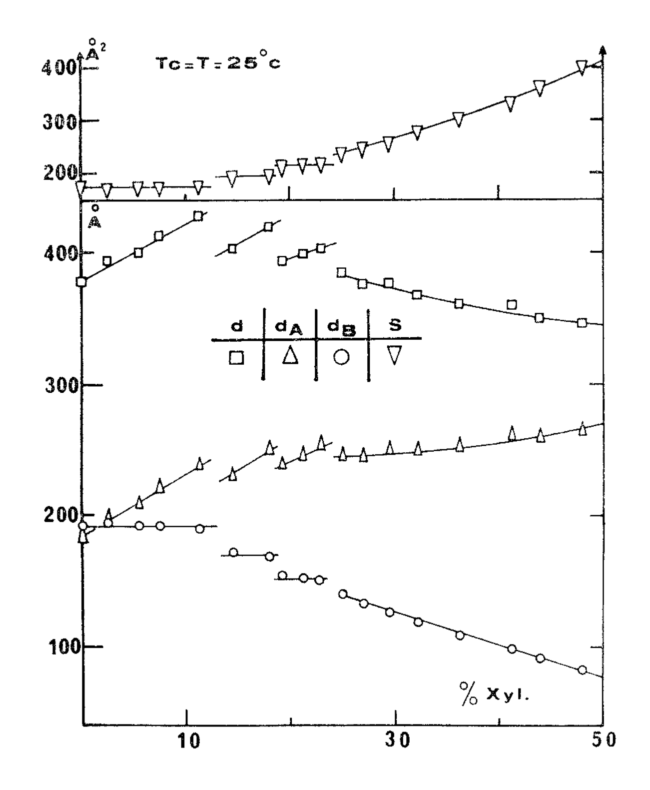
— lorsque la teneur du copolymère en POE est inférieure à 50 % environ, le nombre de replis du POE est imposé par la masse moléculaire du polystyrène;

— lorsque la teneur du copolymère en POE est supérieure à 59 % environ, le nombre de replis du POE augmente aussi avec la masse moléculaire de cette séquence, mais l'influence du polystyrène reste prépondérante.

Pour généraliser ces résultats et préciser le rôle de la séquence amorphe, il fallait changer sa nature. C'est pourquoi, nous avons entrepris l'étude de copolymères polybutadiène-polyoxyéthylène (BOE) et nous rapportons dans cette Note les principaux résultats obtenus avec un système copolymère BOE/xylène, le xylène étant un solvant préférentiel du polybutadiène.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Tenant compte des résultats obtenus lors de l'étude des copolymères SOE, nous avons choisi un copolymère de masse moléculaire relativement faible $\overline{M}_n$ BOE = 20 700, contenant 59 % de POE, afin de rendre plus aisée l'étude du repliement des séquences de POE. Ce copolymère a été préparé par polymérisation anionique sous vide poussé, en solution dans le tétrahydrofuranne avec du cumylpotassium comme initiateur. Les gels ont été obtenus en dissolvant tout d'abord le copolymère dans le xylène puis en laissant s'évaporer le solvant jusqu'à la concentration désirée. Les échantillons étaient ensuite placés dans les cuves étanches permettant de les exposer aux rayons X, chauffés à 80°C sous vide pendant une quinzaine de minutes puis cristallisés à 25°C. Les concentrations de tous les gels ont été vérifiés par extraits secs. Le diagramme de phase de ce système a été étudié en utilisant simultanément l'analyse enthalpique différentielle « Perkin Elmer » type DSC 1 B muni de cellules de mesures étanches et la diffraction des rayons X en rayonnement monochromatique bien focalisé (raie K_{α_1} du cuivre).

Domaine d'existence et structure de la mésophase a chaînes de POE cristallisées. — Les diagrammes de phase température-concentration des systèmes : copolymère possédant une séquence de polyoxyéthylène et une séquence amorphe/solvant préférentiel de la séquence amorphe, sont analogues, que la séquence amorphe soit du polystyrène (PS) ou du polybutadiène (PB). Ils délimitent le domaine d'existence de deux



mésophases; l'une correspond à une structure à chaînes de POE cristallisées (LC), l'autre correspond à une structure à chaînes de POE fondues ([3]). Dans le cas du système copolymère BOE/xylène étudié, la structure LC existe à des températures inférieures à 50°C environ et pour des concentrations en solvant allant de 0 à 50 %.

Dans cette structure, le feuillet élémentaire d'épaisseur totale d résulte de la superposition de deux couches; l'une d'épaisseur d_A contient le polybutadiène en solution dans le xylène; l'autre couche d'épaisseur d_B est formée par les séquences insolubles de POE cristallisées et repliées plusieurs fois sur elles-mêmes. Nous avons montré que ces séquences se replient sur deux lamelles superposées [([1]), ([4])]. Chaque macromolécule occupe en moyenne sur le plan des feuillets la surface spécifique S.

Influence de la concentration en solvant. — L'évolution à 25°C, des paramètres de la structure LC avec la teneur du système en solvant présente trois discontinuités lorsque la concentration en solvant augmente (*fig.* 1). Ces discontinuités apparaissent pour des concentrations en solvant de 13-19 et 24 % environ. Lorsque la teneur en solvant augmente de 0 à 24 %, l'épaisseur d_B de la couche de POE cristallisé et la surface

spécifique S évoluent sur trois paliers. Pour le premier palier, les valeurs de ces paramètres sont les mêmes que pour le copolymère à l'état sec (d_B = 192 Å; S = 175 Å²). Pour les paliers suivants, les valeurs de d_B sont inférieures; celles de S sont supérieures. On obtient successivement (d_B = 170 Å; S = 195 Å²) et d_B = 152 Å; S = 215 Å²). Lorsque la teneur en solvant croît de 24 à 50 %, l'épaisseur d_B décroît de façon continue, la surface spécifique S croît de façon continue.

L'état des chaînes cristallisées de POE peut être caractérisé par un indice de repliement ν; ν représentant le nombre de fois qu'une même séquence de POE se replie dans la couche cristalline du feuillet. Cet indice de repliement est calculé à partir de l'épaisseur d_B des chaînes de POE cristallisées ou à partir de la surface spécifique S(2). Pour les valeurs de d_B et de S correspondant aux trois premiers paliers, nous avons obtenu successivement ν = 7, ν = 8 et ν = 9. Pour une concentration en solvant de 25 %, nous obtenons ν = 10. Chaque discontinuité entre les valeurs de d_B et de S correspond donc à un repli supplémentaire des chaînes de POE. Lorsque la concentration en solvant augmente de 25 à 50 %, on a une augmentation quasi continue de ν jusqu'à ν = 18(2).

Rôle de la nature de la séquence amorphe. — Comparons ces résultats avec ceux obtenus précédemment lors de l'étude d'un copolymère polystyrène-polyoxyéthylène (SOE) ayant une teneur analogue en POE (61 %) mais de masse moléculaire beaucoup plus faible ($\overline{M}_n$ SOE = 9 000).

Dans le tableau suivant sont groupées les valeurs des surfaces spécifiques S, de l'épaisseur d_B de la couche de POE et de l'indice de repliement ν du POE pour les deux copolymères à l'état sec.

Tableau

Cop.	% POE	M_n 1re séq.	M_n POE	S (Å²)	d_B (Å)	ν
SOE_4........	61	3 500	5 500	176	85	7
BOE.........	59	8 500	12 300	175	192	7

Nous constatons que pour une teneur en POE donnée, il faut remplacer la séquence de polystyrène par une séquence de polybutadiène de masse moléculaire double pour obtenir la même surface spécifique S et le même nombre de repliement ν du POE.

L'étude de plusieurs copolymères SOE de même composition que le copolymère BOE mais de masses moléculaires différentes (2) permet de tracer les courbes représentant l'évolution de la surface spécifique S et du nombre de replis ν du POE en fonction de la masse moléculaire du polystyrène. Ces courbes nous ont permis de comparer les paramètres S et ν obtenus pour le copolymère BOE et pour un copolymère SOE de même composition et de même masse moléculaire. Nous constatons que pour

$$M_n PS = M_n PB = 8\,500;$$

— la surface spécifique S est plus grande pour le copolymère SOE que pour le copolymère BOE;

— les chaînes cristallisées de POE sont repliées douze fois dans le copolymère SOE, mais sept fois seulement dans le copolymère BOE.

CONCLUSION. — Dans la structure lamellaire cristalline présentée par un système copolymère BOE/xylène, nous avons mis en évidence une augmentation discontinue du nombre de replis ν du POE avec la teneur en solvant lorsque ν est inférieur à 10. Par contre, lorsqu'il est supérieur à 10, l'indice de repliement du POE augmente de façon quasi continue jusqu'à ν = 18. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus pour le système SOE_4/phtalate de diéthyle où le phtalate de diéthyle est un solvant préférentiel du polystyrène [2].

Nous avons de plus montré que, pour une masse moléculaire donnée, une chaîne de polystyrène occupe sur le plan des feuillets, une surface plus grande que celle occupée par une chaîne de polybutadiène. Afin de remplir cette surface, la chaîne de POE est contrainte de se replier un plus grand nombre de fois si elle est fixée à du polystyrène que si elle est fixée à du polybutadiène.

(*) Séance du 29 mars 1976.

[1] M. GERVAIS et B. GALLOT, *International Symposium on Macromolecules*, Rio de Janeiro, section B, juillet 1974.
[2] M. GERVAIS et B. GALLOT, *Die Makromolekulare Chemie*, 171, 1973, p. 157-178.
[3] M. GERVAIS, G. JOUAN et B. GALLOT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1243.
[4] M. GERVAIS et B. GALLOT, *Die Makromolekulare Chemie*, 174, 1973, p. 193-214.

Centre de Biophysique moléculaire,
C.N.R.S.
avenue de la Recherche Scientifique,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et polymérisation cationique du bis (indényl-1). Étude du dn/dc du polybis (indényl-1).* Note (*) de M. **Pierre Nicolet**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation cationique du bis (indényl-1) a mis en évidence l'existence de ramifications dans le polymère. L'incrément d'indice suit la loi de Glasdstone et Dale.

Le bis (indényl-l) a été isolé pour la première fois par Courtot et Grignard ([1]) sous le nom de biindényle 1-1'. C'est un diène dont les deux systèmes éthyléniques sont suffisamment près l'un de l'autre pour pouvoir interréagir lors de la polymérisation.

1. PRÉPARATION DU MONOMÈRE. — Maréchal a mis au point deux méthodes de synthèse ([2]). Nous avons généralement préparé le monomère en faisant agir le chlorure cuivrique sur l'organomagnésien de l'indène.

Nous avons cependant élaboré une préparation qui a l'avantage d'être plus rapide. Toutes les opérations sont conduites dans le même réacteur (1 l) sous courant d'azote anhydre et désoxygéné, en maintenant l'agitation :

— butyllithium : on introduit dans le réacteur 400 cm^3 d'éther anhydre, puis 17,2 g de lithium; on écoule progressivement 137 g de n-C_4H_9Br dilué dans 200 cm^3 d'éther; dès démarrage, la température est maintenue à -30°C; après réaction on enlève l'excès de lithium;

— indène-lithié ([3]) : on introduit dans le réacteur 116 g d'indène en solution 2/1 dans l'éther anhydre, en maintenant la même température; il se forme également du butane;

— bis (indényl-l) : la duplication est obtenue à l'aide du chlorure cuivrique anhydre (134 g), en maintenant la température en dessous de 5°C; l'hydrolyse et la purification sont conduites comme dans la méthode de Maréchal.

Le rendement est du même ordre dans les deux méthodes à condition d'utiliser du bromure de butyle pur et récent.

2. POLYMÉRISATION CATIONIQUE. — Une étude préalable à l'aide de modèles moléculaires a montré la possibilité de deux modes de croissance de la chaîne :

— ouverture concertée des deux liaisons éthyléniques et formation d'un cycle butanique par motif;

— ouverture d'une seule liaison éthylénique et apparition d'un groupe indényle par motif.

Le deuxième mode conduit à un encombrement stérique plus important et sa contribution statistique dans le polymère semble devoir être la plus faible.

Toutes les polymérisations ont été conduites dans le chlorure de méthylène, à la température de -70°C, sous courant d'azote sec et désoxygéné, avec pour amorceur $TiCl_4$ dilué dans le chlorure de méthylène, et en maintenant une agitation efficace.

La réaction est arrêtée par introduction, jusqu'à décoloration, d'une solution d'un volume de méthanol pour quatre volumes de chlorure de méthylène.

Les concentrations initiales en amorceur et en monomères, respectivement [A] et [M], sont exprimées en millilitres. La durée de réaction, t, est exprimée en minutes. Le taux de conversion et la fraction soluble du polymère sont notés respectivement C et S.

La viscosité intrinsèque [η] est exprimée en 100 cm^3/g et la masse molaire M_p est mesurée par photogoniodiffusimétrie; [η] et M_p ne concernent que la partie soluble des polymères.

Les principaux résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau.

TABLEAU

[A]	[M]	t	C %	S %	[η]	10^{-3} M_p
		1	0	–	–	–
		5	20	100	0,12	56
		10	100	100	0,17	146
0,01	0,1	20	100	70	0,81	7 740
		30	100	13	0,26	2 100
		60	100	5	–	–
		90	100	0	–	–
		1	0	–	–	–
		5	50	100	0,11	35
		6	80	100	0,13	64
0,01	0,2	7	90	100	0,18	133
		10	100	100	0,29	1 170
		15	100	100	0,40	3 100
		20	100	20	0,16	310

L'étude de ces résultats permet de faire les remarques principales suivantes :

— il est possible d'obtenir des polymères du bis (indényl-l) de masse molaire moyenne élevée, de l'ordre de plusieurs millions. Des échantillons fractionnés présentent par ailleurs des masses molaires de quelques dizaines de millions ([4]);

— dans tous les cas les viscosités intrinsèques restent faibles. Ceci est sans doute l'indice de ramifications longues et nombreuses;

— la réaction se poursuit après consommation totale du monomère.

La masse molaire continue alors de croître puis le produit devient de plus en plus insoluble. Ce phénomène tient vraisemblablement à la réticulation du polymère au niveau des liaisons éthyléniques. Nous noterons qu'une étude de l'hydrogénation d'un échantillon de polybis (indényl-l) nous a permis d'estimer l'existence d'une telle liaison pour 66 motifs.

3. Étude de l'incrément d'indice. — Étant donné l'importance de l'incrément d'indice dans les mesures de diffusion de la lumière, nous en avons fait une étude assez complète.

Nous avons d'abord constaté que dn/dc est sensiblement indépendant de la masse molaire du polybis (indényl-1) quand celle-ci passe de 50 000 à 10 000 000, à 25°C aussi bien dans le benzène que dans le toluène comme solvant.

Par ailleurs nous avons recherché des couples solvant/non-solvant isoréfringents; nous en avons retenu 5 et particulièrement le couple bromure d'éthylène/alcool benzylique (n_D commun : 1,537).

Enfin nous avons étudié la variation de *dn/dc* à 25°C selon la nature du solvant. L'incrément d'indice passe ainsi de $+0{,}298\ \text{cm}^3/\text{g}$ dans le chlorure de méthylène à $-0{,}084\ \text{cm}^3/\text{g}$ dans l'iodure de méthylène. De plus la variation de *dn/dc* est linéaire en fonction de l'indice de réfraction du solvant.

Ceci nous a permis de constater que le polybis (indényl-l) suit la loi de Gladstone et Dale :

$$dn/dc = K_2 - \rho_1/\rho_2\, K_1 \quad \text{avec} \quad K_2 = (n_2 - 1)/\rho_2 \quad \text{et} \quad K_1 = (n_1 - 1)/\rho_1,$$

où ρ représente les masses volumiques et *n* les indices de réfraction, les indices 1 et 2 correspondant respectivement au solvant et au soluté.

Nous avons utilisé cette propriété pour déterminer l'indice de réfraction et la densité du polybis (indényl-l). Nous avons trouvé

$$n_D^{25} = 1{,}66 \quad \text{et} \quad d = 1{,}11.$$

Le polybis (indényl-1) subissant une dégradation thermique au cours de la fusion à 345°C, nous n'avons pas pu obtenir un prisme par moulage. Nous avons cependant confirmé les valeurs ci-dessus en réalisant un film mince et transparent par évaporation lente d'une solution concentrée du polymère et en mesurant l'indice d'une part avec un réfractomètre OPL et la densité d'autre part avec un picnomètre.

(*) Séance du 29 mars 1976.

(1) V. Grignard et C. Courtot, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 362.
(2) E. Maréchal, *Thèse*, Paris, 1965.
(3) J. P. Tortai, *Thèse*, Rouen, 1969.
(4) P. Nicolet, *J. Macromol. Sc. Chem.* (sous presse).

Institut des Sciences médicales,
Laboratoire de Physique pharmaceutique,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure électronique et réactivité des benzopyrones*-1.4 : *dérivés de l'acide chromone carboxylique*-2. Note (*) de MM. **Marc Payard**, **Philippe Courrière** et **Pierre Nivière**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide chromone carboxylique-2 présente au niveau de ses propriétés tant physiques que chimiques un comportement particulier. Celui-ci peut être expliqué par les densités électroniques au niveau des carbonyles. Le calcul montre, en effet, un écart significatif de la densité électronique au niveau du carbonyle pyronique d'une part, et au niveau du carbonyle carboxylique, d'autre part.

Les acides chromone carboxyliques-2 sont des acides forts; quant aux acides chromone carbohydroxamiques-2, leur acidité est plus importante que celle de la plupart des acides hydroxamiques [1].

Le pK_a de l'acide chromone carboxylique-2 est de 2,96 unités pH [2]. Cette valeur laisse déjà entrevoir une réactivité particulière due à la polarisation élevée de la liaison C—O du carboxyle en 2, mais ne renseigne en rien sur les propriétés du carbonyle pyronique.

Il est cependant possible de faire réagir le gaz ammoniac sur le chromone-carboxylate de méthyle pour obtenir le chromone carboxamide-2 sans toucher au cycle pyronique.

Cette facilité d'obtention des amides au départ de l'ester de l'acide chromone carboxylique-2 représente une particularité du carbonyle en 2; ainsi le chromone dicarboxylate de méthyle-2.6 [3] peut réagir sélectivement pour donner seulement le chromone carboxamide-2.

Pour notre part, utilisant les mêmes conditions opératoires avec le chromone acétate d'éthyle-2 [4] nous n'avons pas eu l'amide correspondant, alors que la réaction est presque quantitative si la fonction ester se rattache directement au noyau chromone en 2.

De même avec l'hydroxylamine, le chromone carboxylate de méthyle réagit d'abord pour donner l'acide chromone carbohydroxamique. La formation de l'oxime aux dépens du carbonyle pyronique [4] et même l'ouverture du cycle pyronique en milieu alcalin [5] n'interviennent qu'ultérieurement.

Nous avons également été frappés par le comportement souvent anormal de l'acide chromone carboxylique-2 lors de diverses transpositions [4].

Ainsi, lors de la transposition thermique de l'acide chromone carbohydroxamique-2, réarrangement de Lossen, en présence de méthanol, nous n'avons pas obtenu l'uréthanne attendu mais l'ester méthylique de l'acide chromone carboxylique-2.

Le réarrangement thermique de l'azoture de l'acide chromone carboxylique-2, transposition de Curtius, en présence d'éthanol à 95°, ne conduit pas à l'uréthanne, mais à l'ester éthylique.

Lors de la transposition de Wolff, la diazoacétyl-2 chromone en présence d'eau ne conduit pas à l'acide chromone acétique-2 attendu, mais à l'acide chromone carboxylique-2.

Le mécanisme de ces trois transpositions fait apparaître une analogie remarquable : formation d'un carbène ou d'un nitrène, puis migration du groupement R qui emporte avec lui son doublet pour combler le déficit électronique :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{N}-\overset{\oplus}{N}\equiv N \longrightarrow \text{Ⓡ}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N\square \longrightarrow R-N=C=O$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \xrightarrow{H^+} \text{Ⓡ}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\oplus}{\underline{N}}-H \longrightarrow R-N=C=O$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N} \longrightarrow \text{Ⓡ}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH\square \longrightarrow R-CH=C=O$$

L'anomalie réside dans le fait que le groupement R, ici la chromone, migre ou ne migre pas selon la nature des réactifs et des conditions opératoires.

Ceci s'explique par le fait que les groupements qui diminuent la densité électronique ralentissent le réarrangement; ainsi le carbonyle pyronique par son effet électro-attracteur défavorise la transposition.

Plus récemment l'étude des organométalliques et des hydrures sur les dérivés de l'acide chromone carboxylique nous a permis de constater l'action sélective sur le carbonyle en 2.

C'est ainsi que la réduction du chromone carboxylate de méthyle-2 par le borohydrure de sodium fournit sélectivement l'hydroxyméthyl-2 chromone sans toucher au carbonyle pyronique.

Nous notons dans ce cas deux anomalies : la réduction préférentielle d'un ester et en même temps l'absence de réactivité d'un carbonyle vis-à-vis d'un hydrure. L'attaque sur le carbonyle pyronique n'est pas défavorisée d'un point de vue stéréochimique, c'est au niveau du produit final et de l'intermédiaire tétraédrique que nous trouvons des explications partielles de l'absence de réduction de ce carbonyle. La structure fixe du noyau chromone entraîne des tensions dans le cycle lorsqu'un carbone hybridé en sp_2 est transformé en carbone hybridé en sp_3.

Mais ceci n'explique pas totalement la non-réactivité du carbonyle pyronique et surtout n'explique en rien la réactivité élevée du carbonyle en 2 vis-à-vis du borohydrure de sodium, pas plus d'ailleurs que son comportement anormal lors de diverses réactions et transpositions.

Lorsque l'on sait que la réduction par le borohydrure s'effectue par transfert d'ion hydrure fortement nucléophile, on est amené à considérer la densité électronique au niveau du carbonyle en 2 et au niveau du carbonyle pyronique.

Pour déterminer cette densité électronique, nous avons utilisé la méthode P.C.I.L.O. (Perturbative Configuration Interaction using Localised Orbitale) (6).

L'étude a consisté en premier lieu à déterminer la conformation la plus stable des molécules étudiées (acide chromone carboxylique-2, et son ester méthylique); les données géométriques de base (longueurs des liaisons et angles de valence) sont celles du cristal de coumarine pour l'hétérocycle (7) et des valeurs standards pour les différentes chaînes latérales en 2; il ressort de cette étude que les trois molécules sont parfaitement planes.

TABLEAU I

Acide chromone carboxylique-2

Distribution des charges électroniques

En second lieu, nous avons déterminé la distribution des charges électroniques sur les différentes molécules, dans les conformations précédentes; les charges, représentées sur les tableaux I et II, sont les charges totales ($\sigma + \pi$) [(8), (9)]. Dans le cas de l'acide chromone carboxylique-2 (tableau I), le calcul fait apparaître une charge de $-0{,}03$ au niveau du carbonyle pyronique et de $+0{,}07$ au niveau du carbonyle carboxylique; il en est de même pour l'ester méthylique de cet acide (tableau II).

TABLEAU II

Chromone carboxylate de méthyle-2

Distribution des charges électroniques

Une telle distribution éclaire le comportement souvent particulier des dérivés de l'acide chromone carboxylique-2.

Par ailleurs, le mécanisme de formation de l'hydroxyméthyl-2 chromone à partir de l'ester mettant en jeu, nous l'avons vu, le transfert d'un ion fortement nucléophile, on conçoit bien, à la vue d'une telle distribution, qu'il s'effectue au niveau du carbonyle carboxylique chargé positivement, et non au niveau du carbonyle pyronique chargé négativement.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) M. PAYARD, J. PARIS et P. TRONCHE, *Bull. Soc. Pharm. Ouest*, 16, n° 3, 1974, p. 157-164.

(2) J. DAUPHIN, D. CHATONIER, J. COUQUELET, M. PAYARD et M. PICARD, *Labo-Pharma*, 18, 1970, p. 58-59.

(3) G. P. ELLIS et D. SHAW, *J. Med. Soc.*, 1972, p. 779.

(4) M. PAYARD, *Thèse Doctorat en Pharmacie*, Clermont-Ferrand, 1974.

(5) FERLUX Laboratoire, 2 073 284, Brevet français.

(6) S. DINER, J. P. MALRIEU, F. JORDAN et M. GILBERT, *Theoret. Chim. Acta*, 15, 1969, p. 100.

(7) E. GAVUZZO et F. MAZZA, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 1351.

(8) B. PULLMAN, Ph. COURRIÈRE et J. L. COUBEILS, *Molecular Pharmacol.*, 7, 1971, p. 397.

(9) PH. COURRIÈRE, *Thèse Doctorat d'État ès Sciences*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris VI.

M. P. :

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. de Pharmacie,
63001 *Clermont Cedex;*

P. C. et P. N. :

Laboratoire de Chimie organique thérapeutique,
U.E.R. de Pharmacie,
2 *bis, boulevard Tonnelé,*
37000 *Tours.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coefficients d'absorption molaire de la vibration $\nu_{C=O}$ d'esters en série homologue : alcanoates de méthyle et de benzyle, acétates d'alkyle.* Note (*) de MM. **Pierre Monmaur** et **Salomon Piekarski**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié les coefficients d'absorption molaire ε_M de la raie $\nu_{C=O}$ d'alcanoates normaux en solution dans le cyclohexane. Il semble que les variations de ε_M en fonction du nombre de CH_2 de la chaîne puissent être attribuées à la formation d'interactions de faible énergie entre $>C=O$ et $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ provenant du solvant ou de la chaîne, ce qui conduit à la formation de quasi-cycles à 6 atomes sur les alcanoates et à 7 atomes sur les acétates.

La formation de quasi-cycles sur des composés carbonylés et carboxylés a déjà été proposée pour expliquer les variations de réactivité avec la longueur de chaîne dans certaines réactions :

— coupures photochimiques (réaction de Norrish, type II) d'esters [([1]), ([2])] et de cétones ([3]), décomposition thermique de peracides ([7]);

— addition nucléophile de BH_4^- sur des cétones ([4]), cinétique d'hydrolyse des esters [([5]), ([6])].

L'étude des variations du coefficient d'absorption molaire d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ du C=O en ultraviolet dans la série homologue des benzylalcoylcétones conduit les auteurs à des structures quasi-cycliques ([8]) comparables à celles qui ont été proposées sur les halogénoalcanes ([9]).

L'objet de notre travail est d'étudier par infrarouge des composés en séries homologues, de façon à montrer l'influence de l'allongement de la chaîne hydrocarbonée sur le coefficient d'absorption molaire.

PRINCIPE DES MESURES. — Nous mesurons, dans l'infrarouge, le coefficient d'absorption molaire ε_M défini par la loi de Beer-Lambert et nous en étudions les variations sous l'effet de l'allongement de la chaîne. Nous nous sommes intéressés à la vibration $\nu_{C=O}$ de la fonction ester sur des séries homologues dans lesquelles le groupe ester n'est pas conjugué :

$CH_3-(CH_2)_n-C(=O)-O-R$ Alcanoates de { méthyle $R = CH_3$; benzyle $R = -CH_2-C_6H_5$ }

$CH_3-C(=O)-O-(CH_2)_n-CH_3$ Acétotes d'alkyle

Les mesures ont été faites dans le cyclohexane et le chloroforme.

Dans chaque série homologue, la fréquence de la vibration $\nu_{C=O}$ est la même pour tous les termes, sauf pour le premier. Si on examine les graphes $\varepsilon_M = f(n)$, on constate que ε_M passe par un minimum pour $n = 2$ puis tend vers une valeur limite à partir de $n = 6$.

Dans le chloroforme, le comportement général est le même, avec un amoindrissement des extrémums.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — L'allure des courbes $\varepsilon_M = f(n)$ peut être expliquée par l'existence d'associations intra et intermoléculaires entre un $-\overset{|}{C}{=}O$ et un $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$ provenant du solvant ou de la chaîne. Les intéractions $>C=O \ldots H\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ avec le solvant seraient prédominantes sauf lorsque la chelation avec un hydrogène de la chaîne conduit à une cyclisation à 6 ou 7 atomes.

D'une façon générale, il a été montré ([10]) qu'une liaison hydrogène intermoléculaire augmente ε_M alors qu'une liaison intramoléculaire ne modifie que peu ou pas l'absorption molaire. L'existence de tels quasi-cycles doit donc se traduire, sur nos courbes, par l'apparition d'un minimum provenant du remplacement d'une association intermoléculaire par une association intramoléculaire.

Pour essayer de vérifier notre hypothèse de « liaison hydrogène » intramoléculaire, nous avons repris les mesures de ε_M dans le chloroforme; son acidité, largement supérieure à celle du cyclohexane, favorise les interactions chloroforme-ester, ce qui revient à gêner la formation des quasi-cycles. Dans ces conditions, la courbe $\varepsilon_M = f(n)$ doit montrer, dans $CHCl_3$, une diminution des extrémums, c'est-à-dire une disparition des minimums ou leur amoindrissement relatif. Les mesures dans le chloroforme nous ont effectivement conduits à ces observations.

Lorsque la chaîne comporte 2 CH_2, une structure relativement stable peut apparaître. Lorsque la chaîne comporte un CH_2 unique, la « liaison hydrogène » intramoléculaire est peu probable (elle s'établira de préférence entre l'ester et le cyclohexane). Pour 3 groupes CH_2, on observe un accroissement de ε_M qui peut être dû à l'effet mécanique du groupe $-CH_3$ terminal : par sa libre rotation ce groupement pertube la structure ordonnée de la chaîne ([8]) et la proportion de forme cyclique diminue provoquant ainsi une augmentation de ε_M.

Alcanoates de méthyle et de benzyle

H
H_2C O
H_2C C
CH_2 OR

CH_3
H
CH O
H_2C C
CH_2 OR

R = { CH_3 / (phényle) }

Des résultats semblables sont obtenus sur les alcanoates de benzyle. De plus, le spectre ultraviolet ne présentant aucune variation dans la courbe $\varepsilon_M = f(n)$, nous en concluons que le groupe phényle n'intervient pas dans la formation du quasi-cycle, ce qui est compatible avec notre interprétation.

Des mesures analogues sur les acétates $CH_3-COO-(CH_2)_n-CH_3$ nous conduisent à proposer l'existence de structures quasi-cycliques à 7 atomes pour ces corps.

En comparant nos résultats à ceux qui ont été obtenus par des méthodes différentes et sur des molécules identiques ou voisines, il semble qu'il existe, en absence de réaction,

un repliement de la chaîne par quasi-cyclisation à 6 ou 7 atomes. Dans notre hypothèse, cette structure quasi-cyclique se détecte par l'apparition d'un minimun dans la courbe $\varepsilon_M = f(n)$.

n	0	1	2	3	4	5	6	8	10
ε_M *des alcanoates de méthyle* $CH_3-(CH_2)_n-COO-CH_3$									
C_6H_{12}, 1 749 cm^{-1}	720	605	540	580	640	610	615	620	620
$CHCl_3$, 1 731 cm^{-1}	410	340	315		320	340	350	355	355
ε_M *des alcanoates de benzyle* $CH_3-(CH_2)_n-COO-CH_2-C_6H_5$									
C_6H_{12}, 1 746 cm^{-1}	635	645	570	585	600	590	575	575	570
$CHCl_3$, 1 730 cm^{-1}		350	340	345	345		394	345	
ε_M *des acétates d'alkyle* $CH_3-COO-(CH_2)_n-CH_3$									
C_6H_{12}, 1 749 cm^{-1}	720	790	700	750	790	840	850	850	850
$CHCl_3$, 1 728 cm^{-1}		390	365	365		390		375	375

Partie expérimentale. — Les esters et le cyclohexane employés ont une pureté supérieure à 99,7 %. Les solutions sont préparées par pesée.

Les mesures spectrales dans l'ultraviolet sont faites sur un appareil « Beckman » DK 2A. Sur plusieurs termes de la série homologue, $\log I_0/I = f(c)$ est une droite qui passe par l'origine pour $0,1.10^{-2}$ M/l $\leqq c \leqq 2,8.10^{-2}$ M/l. Largeur de cuve : 1 cm. Les ε_M ont une valeur constante : 206 ± 3 à $\lambda_m = 258$ nm.

Dans l'infrarouge, elles sont réalisées sur un appareil « Perkin Elmer » 225 avec une cuve à fenêtre en KBr. La largeur de cuve est comprise entre 0,02 et 0,03 cm. Le chloroforme employé a été lavé à l'eau, séché et distillé le jour même de l'emploi.

Bande spectrale $S = 0,66\ cm^{-1}$, largeur du pic à mi-hauteur : $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ # 15 cm^{-1}

La courbe $\log I_0/I = f(c)$ est une droite passant par l'origine pour :

$$1,8.10^{-2}\ M/l \leqq c \leqq 5,6.10^{-2}\ M/l$$

dans C_6H_{12} et $CHCl_3$.

Mesure de ε_M : $\Delta \varepsilon_M/\varepsilon_M = 3\ \%$.

Nous avons vérifié que ε_M est indépendant de la largeur de cuve.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) F. O. Rice et E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 489.
(2) W. Doris Jr. et W. A. Noyes Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2153.
(3) P. Ansloos, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 383; *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1310.
(4) P. Geneste, G. Lamaty et B. Vidal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2027.
(5) H. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 254.
(6) H. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1176.
(7) J. Y. Nedelec et D. Lefort, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 5073.
(8) P. Decock, B. Vidal et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, 102; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2889.
(9) J. J. Delpuech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1611 et 1616.
(10) G. C. Pimentel et A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, p. 171.

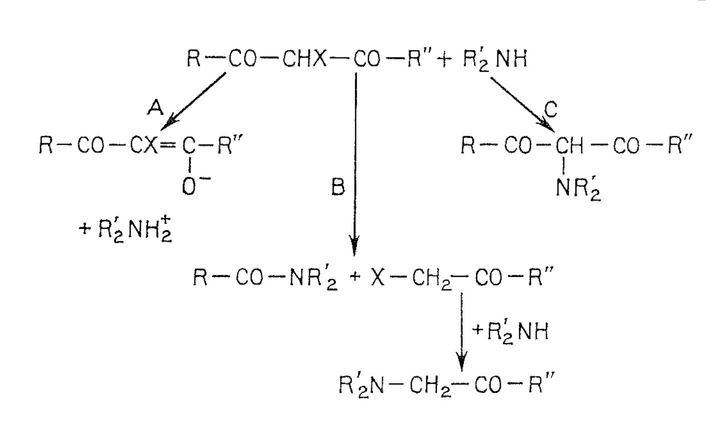
Laboratoire de Chimie Organique B,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de β-énamino esters et cétones α-chlorés à fonction amine tertiaire.* Note (*) de M. **Elias Elkik** et Mme **Michèle Imbeaux-Oudotte**, présentée par M. Henri Normant.

Cette Note décrit la synthèse de β-énamino esters ou cétones α-chlorés par action des amines secondaires saturées sur un α-formyl ester ou cétone α-chloré.

L'action des amines secondaires sur des dérivés β-dicarbonylés α-halogénés, du type β-céto ester α-chloré ou aldéhyde bromomalonique, conduit, d'après la littérature, soit à la formation d'énolates d'amines : voie A ([1]), soit à des réactions de substitution avec ou sans coupure : respectivement voies B ou C [([1]), ([2]), ([3])].

Dans des publications antérieures [([4]), ([5]), ([6])], nous avons étudié l'action des amines secondaires sur des α-formyl α-fluoro ester et cétones. Dans certaines conditions expérimentales, assez proches de celles utilisées par les auteurs précédents [([1]), ([2]), ([3])],



nous avons mis en évidence la réaction de coupure B, non suivie de la réaction de substitution du fluor. Mais en faisant réagir ces dérivés β-dicarbonylés, sous leur forme énolate de sodium, sur les chlorhydrates d'amines, dans l'acétonitrile et en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, nous avons obtenu uniquement les énamino esters et cétones correspondants, réaction (D) :

(D) $\quad R-CO-CHF-CHO+R'_2NH \rightarrow R-CO-CF=CH-NR'_2.$

A la suite de ces résultats, il nous a paru intéressant de déterminer si cette réaction de formation d'énamines était spécifique des dérivés fluorés ou simplement favorisée par les conditions expérimentales, auquel cas elle pourrait être étendue aux dérivés chlorés ou bromés. Nous avons été ainsi amenés à étudier l'action des amines secondaires sur les formyl ester et cétones α-chlorés dans les conditions que nous avions employées pour leurs analogues fluorés ([6]). Seuls quelques exemples de telles énamines halogénées étaient décrites, mais obtenues par des méthodes indirectes [([11]), ([12])].

I. Préparation des α-formyl α-chloro ester et cétone. — Les dérivés dicarbonylés utilisés, l'α-formyl α-chloracétate d'éthyle **2** *a* et l'α-formyl α-chloracétophénone **2** *b*, ont été préparés par formylation, selon la méthode de Claisen, des ester **1** *a* et cétone **1** *b* :

$$\underset{\mathbf{1}}{R-CO-CH_2Cl}+HCOOEt \rightarrow \underset{\mathbf{2}}{R-CO-CHCl-CHO}$$

avec pour **1** *a* et **2** *a*, R = OEt; **1** *b* et **2** *b*, R = Ph.

Cette réaction avait été déjà effectuée par plusieurs auteurs sur l'ester **1** *a*, avec des rendements de 70 à 75 %, [(7), (8), (9)]. Nous l'avons réalisée avec le chlorure de phénacyle **1** *b*, en présence de EtONa dans l'éther, à température ambiante. Le rendement en **2** *b* est de 68-70 %. $Ph-CO-CH_\alpha Cl-CH_\beta O$, F 128°; RMN ($CDCl_3$+TMS) : δ_{H_α} 5,48.10^{-6}; $\delta_{H\beta}$ = 9,6.10^{-6}; $J_{H\alpha-H\beta}$ = 3 Hz.

Tableau

$R-CO-CCl=CH_\beta-NR'_2$

N°	R	NR'_2	R^{dt} %	Eb/mmHg ou (F)	$\delta_{H\beta}$ (a)
3 a	EtO	$N(CH_3)_2$	35	91-92°/0,1	7,47
3 b	"	$N(C_2H_5)_2$	43	99-100°/0,05	7,56
3 c	"	N⟨⟩ (pipéridino)	37	145°/0,2	7,55
4 a	Ph	$N(CH_3)_2$	34 (b)	(75°)	7,17
4 b	"	N⟨⟩ (pipéridino)	35 (b)	(101°)	7,21 (c)
4 c	"	N⟨⟩O (morpholino)	48	(140°)	7,18 (c)

(*a*) RMN, solvant $CDCl_3$ + TMS, δ en parties par million.
(*b*) Rendement en produit brut, estimé par RMN, 45 % (pour **4** *a* et **4** *b*).
(*c*) Dans CD_3COCD_3 + TMS, δ = 7,30 pour **4** *b* et 7,33 pour **4** *c*.

Quant au chlorure de phénacyle **1** *b*, nous l'avons préparé par action du magnésien de phényle sur le chloracétate d'éthyle, dans l'éther à −60°, suivant la technique mise au point par Assadifar et l'un de nous (10) pour les cétones α-fluorées. Le rendement en **1** *b* est de 73 %. Ainsi que nous l'avons montré en série fluorée, cette réaction nous paraît généralisable pour la préparation régiospécifique de cétones α-monochlorées. $Ph-CO-CH_2Cl$; $É_{0,05}$ 80°; RMN (CCl_4+TMS) : δ_{H_α} 4,59.10^{-6}.

II. Action des amines secondaires sur les α-formyl α-chloro ester et cétone. — Les conditions expérimentales sont celles mentionnées dans (6) pour la préparation des β-énamino esters et cétones α-fluorés. Sous leur forme énolate de sodium, **2** *a* et **2** *b* réagissent sur les chlorhydrates d'amines secondaires, dans l'acétonitrile et en présence d'ATS, pour donner principalement des β-énamino esters et cétones α-chlorés. Ces dérivés ont été isolés à l'état pur et identifiés par leurs spectres de RMN et de Masse. Les rendements indiqués dans le tableau ont été calculés par rapport à l'ester chloracétique **1** *a* ou le chlorure de phénacyle **1** *b* de départ, l'énolate **5** utilisé étant le précipité brut de la formylation. Cette réaction peut s'écrire schématiquement :

$$\underset{\mathbf{5}}{R-CO-CCl=CHO^-, Na^+} \xrightarrow{+R'_2NH_2^+,\ Cl^-} \underset{\mathbf{3}\text{ ou }\mathbf{4}}{R-CO-CCl=CH-NR'_2}$$

les significations de R et R′ sont précisées dans le tableau ci-dessus.

A côté des énamino esters **3**, nous avons pu mettre en évidence des produits de « coupure » provenant d'une réaction telle que B : formamide, chloracétate et aminoacétate d'éthyle, mais en quantité très faible et ne dépassant pas 3 %. Signalons que le chloracétate d'éthyle, ici mentionné, est bien un produit de la réaction B, et ne peut pas correspondre à une fraction de l'ester chloré mis en œuvre dans la formylation mais non entré en réaction.

Les énaminoesters **3** sont des produits assez stables au chauffage, et peuvent être distillés sans décomposition, ainsi que les énamino esters ou cétones fluorés ([6]). Par contre, les énamino-cétones chlorées **4** sont moins stables, et nous n'avons pas réussi à les distiller.

En conclusion, les β-énamino esters et cétones α-chlorés, à fonction amine tertiaire, peuvent être synthétisés, comme leurs analogues fluorés, par action des amines secondaires sur des β-aldéhydo esters et cétones α-chlorés, et avec des rendements de 50 à 65 % environ, si on calcule ces rendements par rapport à l'énolate du dérivé formylé **2**.

(*) Séance du 15 mars 1976.

(1) L. Duhamel, P. Duhamel et V. Truxillo, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 225.
(2) A. Étienne et G. Isoret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2897.
(3) H. Böhme et R. Braun, *Ann.*, 744, 1971, p. 20.
(4) E. Elkik et M. Oudotte, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1579.
(5) E. Elkik et M. Imbeaux-Oudotte, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1203.
(6) E. Elkik et M. Imbeaux-Oudotte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2057.
(7) W. Wislicenus, *Ber.*, 43, 1910, p. 3528.
(8) H. D. Pathak, G. C. Singhal et M. M. Bokadia, *Chem. Abstr.*, 54. 1960, p. 10849 *d*.
(9) A. Butenandt, H. Jatzkewitz et U. Schiedt, *J. Phys. Chem.*, 283, 1948, p. 209.
(10) E. Elkik et H. Assadifar, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 333; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 991.
(11) M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2508.
(12) C. Dufraisse et R. Netter, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1932, p. 550.

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.,
24, *rue Lhomond*,
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de β-phényl éthylamines à propriétés pharmacologiques potentielles.* Note (*) de MM. **Éric Brown** et **Michel Paterne**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit une méthode générale de préparation des alkyl-1 pipéridinols-3 renfermant le squelette caractéristique des β-phényl éthylamines. Ils sont obtenus facilement par réaction d'un composé carbonylé convenable avec l'hydroxy-3 pipéridine du commerce, suivie de l'hydrogénation catalytique de l'énamine intermédiaire.

Nous avons déjà décrit la synthèse de nouvelles amphétamines ([1]) appartenant à la série des *benzyl*-6 *pipéridinols*-3 **1**.

HO, R, N, H, CH_2-Ph — **1**

H, C, O, =O, $CH_2-\emptyset$ — **2**

Ces composés sont accessibles en deux étapes à partir d'un nouveau γ-céto aldéhyde, le phényl-5 lévulaldéhyde **2**.

Toujours à partir d'une structure renfermant le squelette du pipéridinol-3, il nous a semblé intéressant de synthétiser des composés du type **3**.

HO, N—R — **3**

a $R = -CH_2CH_2Ph$

b R = (indanyl-2)

Nous introduisons donc la structure amphétamine ou β-phényl éthylamine par alcoylation sur l'azote du cycle pipéridinique. Les composés **3** seraient susceptibles de présenter des propriétés sympathomimétiques intéressantes.

Il est possible de réaliser l'alcoylation sur l'azote d'une pipéridine avec un halogénure R—X, mais l'obtention du seul produit mono-alcoylé sur l'azote s'avère souvent difficile. Il est possible d'aboutir dans ces conditions à une N-alcoyl hydroxy-3 pipéridine, mais avec des rendements faibles et en utilisant un grand excès d'halogénure ([2]).

Pour cette raison, nous avons envisagé le schéma réactionnel suivant :

$Ph-CH_2-CHO$ (**4**) + H—N(pipéridine)—OH (**5**) ⟶ $Ph-CH=CH-N$(pipéridine)—OH (**6**)

H_2 / Pd/C

$Ph-CH_2-CH_2-N$(pipéridine)—OH (**3a**)

Ainsi, par réaction du phénylacétaldéhyde **4** avec le pipéridinol-3 **5** (3) en utilisant un séparateur azéotropique de Dean et Stark, on obtient l'énamine **6** avec un rendement quantitatif. Le composé **6** se présente sous forme d'une huile purifiable par distillation moléculaire ($É_{0,02}$ 82-84°) qui contient le seul isomère *trans*, comme le montre l'examen des constantes de couplage des protons éthyléniques du spectre de RMN. Par hydrogénation catalytique, le composé **6** fournit le (*phényl*-2 *éthyl*)-1 *pipéridinol*-3 **3 *a*** (Rdt quantitatif) qui est une huile purifiable par distillation moléculaire ($É_{0,02}$ 68-72°) (4), laquelle, traitée par l'acide chlorhydrique dans l'éthanol, donne un chlorhydrate F 164-168° (5). Cette suite de réactions donne des rendements excellents à chaque étape et la réalisation en est rapide.

L'amino-2 *indane* **7** et les composés N-dialcoylés tels que **8** possèdent des propriétés pharmacologiques intéressantes [(6), (7), (8)] et peuvent être considérés comme des analogues cycliques de l'*amphétamine* **9**.

Pour ces raisons, nous avons utilisé la méthode ci-dessus pour la synthèse de l'analogue **3 *b***.

La condensation de l'*indanone*-2 **10** [(9), (10)] avec le *pipéridinol*-3 fournit l' (*indényl*-2)-1 *pipéridinol*-3 **11** sous forme d'un produit cristallisé blanc, F 154-155° (Rdt 87 %). Ensuite, par hydrogénation catalytique de **11**, on obtient le (*dihydroindényl*-2)-1 *pipéridinol*-3 **3 *b*** qui est un solide blanc, F 98-100° (Rdt 95 %).

Le chlorhydrate de **3 *b*** est obtenu de la manière habituelle sous forme d'un solide blanc, F 180-184°. Des analyses élémentaires satisfaisantes et des spectres infrarouges et de RMN corrects ont été obtenus pour les composés nouveaux **11** et **3 *b***.

(*) Séance du 15 mars 1976.

(1) E. Brown et M. Paterne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1001.
(2) J. M. Surzur, L. Stella et P. Tordo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 115.
(3) A. I. Blomquist et E. J. Moriconi, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, 3761.
(4) J. H. Biel, *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 1279 *a*.

(5) T. KRALT, W. J. ASMA et H. D. MOED, *Chem. Abstr.*, 56, 1962, 3380 *f.*
(6) N. LEVIN, B. E. GRAHAM et H. G. KOLLOFF, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, 380.
(7) L. B. WITKIN, C. F. HUEBNER, F. GOLDI, E. O'KEE, P. SPITALETTA et A. J. PLUMMER, *J. Pharmacol.*, 133, 1961, 400.
(8) C. R. GANELLIN, *Advance Drug. Res.*, 4, 1967, 163.
(9) W. E. ROSEN, L. DORFMAN et M. P. LINFIELD, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, 1727.
(10) J. E. HORAN et R. W. SCHIESSLER, *Organic Synthesis*, 41, 1961, 53.

Laboratoire de Synthèse totale de produits naturels,
E.R.A. n° 394,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
B. P. n° 535,
72017 *Le Mans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés photochromes en série azahétérocyclique non condensée. Spiropyrannes tétrahydro*-2.4.5.6 *oxaziniques*-1.3. Note (*) de MM. **Michel Maguet**, **Yves Poirier** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation d'iodures de dihydro-5.6 4 *H* oxazinium-1.3 sur le méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde, en milieu basique et dans un solvant apolaire tel que le benzène, conduit à des spiropyrannes dont nous décrivons quelques exemples.

Les résultats intéressants enregistrés dans la série des spiropyrannes thiazolidiniques et oxazolidiniques tant au point de vue de la synthèse [(1), (2)] que des propriétés photochromes (étude en cours) nous ont incités à étendre nos investigations au domaine des spiropyrannes tétrahydro-2.4.5.6 oxaziniques-1.3 **1** comportant une partie hétérocyclique saturée à six chaînons.

Forme fermée **1** ⇌ [h ν (U.V.) / k$_\Delta$] Forme ouverte ou photomérocyanine **1′**

Ces composés sont aisément accessibles selon la méthode classique de condensation d'un iodure de dihydro-5.6 4 *H* oxazinium-1.3 **2** sur le méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde en présence d'un agent basique : la pipéridine. Cette réaction conduite dans du benzène

2

anhydre et en présence d'un déshydratant, le sulfate de magnésium, est univoque contrairement à ce que nous avons observé pour les spiropyrannes oxazolidiniques (2). La nature du solvant a une influence primordiale sur le déroulement de la condensation : le remplacement du benzène anhydre par de l'éthanol absolu n'est pas favorable à la formation de spiropyranne **1** et l'on ne peut dans ce cas isoler de composé défini.

Nous avons voulu vérifier que cette condensation obéit au mécanisme bien connu [3] impliquant dans un premier stade la déprotonation du sel quaternaire avec formation d'une anhydrobase qui serait une alkylidène-2 tétrahydro-2.4.5.6 oxazine-1.3. Nous n'avons pu y parvenir en traitant le sel **2** *a* [$R_3 = C_6H_5$, $R'_3 = R'_4 = R''_4 = R'_6 = CH_3$, $R'_5 = R''_5 = R''_6 = H$] par de la pipéridine. On peut cependant, en accord avec A. I. Meyers et N. Nazarenko [4] postuler l'existence fugace d'un tel composé qui instable et très sensible à l'hydrolyse réagit dès sa formation dans le milieu réactionnel.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Iodures de dihydro*-5.6 4 *H oxazinium*-1.3 **2**. — Ils sont obtenus selon [5], par action de l'iodure de méthyle sur une dihydro-5.6 4 *H* oxazine-1.3. Les rendements sont excellents et oscillent entre 80 (cas de **2** *a*) et 100 % (cas de **2** *b*, **2** *c*, **2** *d*).

La structure et les caractéristiques physiques des sels quaternaires préparés sont ndiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

Composés	R_3	R'_3	R'_4	R''_4	R'_5	R''_5	R'_6	R''_6	F (°C)
2 *a*	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	135-138 Litt. [5]
2 *b*	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	185-190 Litt. [5] 175-180
2 *c*	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	185-189
2 *d*	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	CH_3	CH_3	107

Les sels **2** *a* et **2** *b* sont préparés à partir d'oxazines obtenues selon [6]. Quant aux sels **2** *c* et **2** *d* ils résultent de la quaternarisation d'oxazines préparées selon [7].

Spiropyrannes **1**. — 10^{-2} mole de sel quaternaire **2** et 10^{-2} mole de méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde sont placés dans 50 cm^3 de benzène anhydre contenant 1 cm^3 de pipéridine. On chauffe au reflux pendant 2 h avec agitation et en présence de sulfate de magnésium contenu dans un soxhlet. Après décantation des goudrons formés, on chromatographie la solution benzénique sur alumine à 10 % d'eau (éluant benzène) et retire de la fraction de tête un solide jaunâtre que l'on cristallise aisément soit dans l'éthanol soit dans un mélange éthanol-benzène (80/20).

Les nouveaux composés spiropyranniques et leurs caractéristiques sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Composés	R_3	R'_3	R'_4	R''_4	R'_5	R''_5	R'_6	R''_6	F (°C)	Rdt (%)
1 *a*	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	174	40
1 *b*	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	115	25
1 *c*	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	110	38
1 *d*	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	CH_3	CH_3	130	25

Les résultats de la microanalyse et la RMN sont en accord avec les structures proposées.

CONCLUSION. — Nous avons ainsi développé une nouvelle série de spiropyrannes hétérocycliques non condensés qui pourraient en raison de leur partie azahétérocyclique à six chaînons, donner lieu à d'intéressantes études structurales que nous essayerons d'aborder parallèlement à l'étude quantitative de leurs propriétés photochromes.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) M. MAGUET, Y. POIRIER et R. GUGLIELMETTI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 567.
(2) M. MAGUET, Y. POIRIER et R. GUGLIELMETTI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 599.
(3) R. GUGLIELMETTI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2824.
(4) A. I. MEYERS et N. NAZARENKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3243.
(5) A. I. MEYERS et E. M. SMITH, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 4289.
(6) A. I. MEYERS, A. NABEYA, H. W. ADICKES, I. R. POLITZER, G. R. MALONE, A. C. KOVELESKY, R. L. NOLEN et R. C. PORTNOY, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 36.
(7) C. GIORDANO, G. RIBALDONE et G. BORSOTTI, *Synthesis*, 2, 1971, p. 92.

Laboratoire de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le-Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du réarrangement de Fritsch-Buttenberg-Wiechell en présence de cryptate* (222) *et/ou diméthylsulfoxyde* (*DMSO*). Note (*) de MM. **Roland Rebois, Jacques Chauveau,** Mme **Michèle Deyris** et M. **Hubert Coudanne**, présentée par M. Henri Normant.

Le réarrangement de Fritsch, jusqu'alors réalisé dans des conditions opératoires sévères (plusieurs heures à 200°C; amidure de sodium dans l'ammoniac liquide) peut être conduit à température ordinaire soit dans le toluène en présence d'un cryptate soit dans le DMSO. L'utilisation du DMSO permet de préparer commodément des alcynes disubstituées au stade pilote.

La réaction de Fritsch-Buttenberg-Wiechell est une α-élimination suivie d'une transposition qui permet d'obtenir des diarylalcynes (tolanes) à partir de diaryl-1.1 bromo-éthènes :

$$\begin{matrix}Ar \\ Ar'\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}H \\ Br\end{matrix} \xrightarrow[\text{solvant}]{\text{base}} Ar'-C\equiv C-Ar.$$

Les couples base/solvant les plus fréquemment utilisés sont les suivants :

EtONa/EtOH, tubes scellés, 180/200°C, 8 jours ([1]);

$NaNH_2/NH_3$ liq. [([2]), ([3])];

Butyl et phényl lithium dans Et_2O [([4]), ([5])];

t-BuOK/*t*-BuOH 95°C pendant 7 jours ([6]);

t-BuOH/diglyme (étude cinétique à 0°C) ([7]);

$NaNH_2$/HMPT (2 h 35 mn à 30°C puis 2 h 45 mn à 50°C) ([8]).

L'utilisation d'amidures activés $LiNR_2$ dans un mélange « benzène + HMPT » a permis à Reisdorf ([9]) d'obtenir la transposition avec un rendement de 85 %.

Les meilleurs résultats au point de vue préparatif ont été obtenus par J. Jacques ([10]) qui utilise le tertiobutylate de potassium pur à 180° pendant 8 h.

Pour souligner le rôle joué par le caractère nucléophile de la base, nous avons étudié d'une part le rôle des solvants suivants : *t*-BuOH, monoglyme, diglyme, THF, HMPT, DMSO et d'autre part comparé leurs effets à celui du : 4, 7, 13, 16, 21, 24 hexaoxa-1.10 diazabicyclo-(8.8.8) hexacosane [cryptate (222)] en solution dans le toluène.(11).

Le choix du cryptate (222) a été déterminé par celui du cation K^+ des bases étudiées : *t*-BuOK et KOH. Enfin l'alcène de référence est le *p*-méthoxy-phényl-1, *p*-bromophényl-1, bromo-2 éthène ([1]) et les essais ont été conduits pour deux concentrations C_1 et C_2 :

$$C_1 = 0{,}066\ \text{mole.l}^{-1} \quad \text{et} \quad C_2 = 0{,}030\ \text{mole.l}^{-1}$$

(1) $CH_3O-C_6H_4$ / $Br-C_6H_4$ >C=C< H / Br

La base a été ajoutée en proportion stœchiométrique par rapport à l'alcène et les réactions ont été suivies par ultraviolet (éthanol à 95 %) [éthylène : $\varepsilon = 10\,400$ ($\lambda = 271$ nm) tolane : $\varepsilon = 27\,840$ ($\lambda = 288$ nm) et $\varepsilon = 23\,040$ ($\lambda = 306$ nm)].

La tableau I donne le rendement en tolane après 1 mn de réaction en présence du solvant pur.

TABLEAU I

		t-BuOH	Monoglyme	Diglyme	THF ([a])	HMPT	DMSO
Concentration en alcène (%)	C_1.......	0	0	2	3	12	100
	C_2.......	0	0	0	3	0	35

Rendement en tolane selon le solvant (temps de réaction : 1 mn; température : 18°C; base : *t*-BuOK)
([a]) Après 2 h de réaction : 10 %.

Le toluène comme l'alcool tertiobutylique se révèlent inertes et l'on note une échelle d'efficacité qui correspond à l'augmentation parallèle de la basicité et de la polarité de ces solvants ([12]).

Pour confirmer le rôle important joué par la solvatation du cation, nous avons étudié cette réaction dans le toluène en présence de cryptate (222). Celui-ci est préparé à froid en agitant dans du toluène le (222) en présence de la base. En opérant dans les mêmes conditions (1 mn, 18°C, concentration en alcène C_1) et en proportions stœchiométriques par rapport à l'alcène, nous constatons, comme le montre le tableau II :

TABLEAU II

Cryptate : *a*.*t*-BuOK/*b* (222)	Toluène pur (%)	Toluène + 2 M DMSO (%)	Toluène + 20 % DMSO (%)
3 *t*-BuOK/1 (222)............	70	78	88
2 *t*-BuOK/1 (222)............	58	–	88
1 *t*-BuOK/1 (222)............	16	–	–
1 *t*-BuOK/2 (222)............	16	–	–

1° que le rendement en tolane augmente jusqu'à une valeur maximale (70 %) avec un excès de *t*-BuOK (3 moles *t*-BuOK pour 1 mole (222));

2° et que le DMSO ajouté au mélange réactionnel améliore encore le rendement.

D'autre part, en opérant toujours dans le toluène, et dans les mêmes conditions, tous les solvants étudiés en proportions de 2 à 20 % ne donnent pas lieu au réarrangement de Fritsch à l'exception toutefois du DMSO qui donne le tolane avec un rendement de 8 à 20 %.

Il apparaît donc clairement que l'efficacité nucléophile de l'anion $t\text{-BuO}^-$ est considé rablement augmentée lorsque le cation K^+ est encagé sous forme de cryptate. La solvatation de K^+ par le DMSO est également efficace et sans pouvoir affirmer un rôle activant lors du mélange des deux réactifs, on note que la réaction devient très rapide et pratiquement totale quand le cryptate a été préparé dans le DMSO pur.

Signalons enfin que si l'on utilise KOH comme base les résultats sont négligeables quel que soit le solvant sauf, encore une fois, en ce qui concerne le cryptate préparé dans le DMSO (rendement de 10 % qui peut atteindre 50 % en 5 mn et à 100°C).

Au point de vue préparatif, aussi bien au laboratoire qu'au stade pilote, l'utilisation du DMSO comme solvant (pur, ou parfois en présence de (222)) nous a permis de préparer rapidement toute une série de tolanes, à froid — il faut souvent refroidir assez énergiquement — avec des rendements de 50 à 80 % (parfois même en une seule conduite d'opération, la bromation de l'éthylène se faisant par une solution de brome dans le DMSO). Enfin, la mise au point de ces conditions nous a permis d'amorcer la préparation d'alcynes disubstituées présentant un noyau hétérocyclique (nouvelles séries de substances à phases mésomorphes).

(*) Séance du 5 avril 1976.

(1) P. Fritsch, W. P. Buttenberg et H. Wiechell, *Ann.*, 279, 1894, p. 319.
(2) G. H. Coleman et R. D. Maxwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 132.
(3) G. H. Coleman, W. H. Holt et R. D. Maxwell, *ibid.*, 58, 1936, p. 2310.
(4) D. Y. Curtin et J. W. Crump, *ibid*, 80, 1958, p. 1922.
(5) D. Y. Curtin et P. W. Flynn, *ibid*, 81, 1959, p. 4714.
(6) J. G. Pritchard et A. A. Bothner-By, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1271.
(7) T. Thippeswamy, *Diss. Abst.*, 24, (12), 1964, p. 5012.
(8) P. Caubere, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1293.
(9) M. D. Reisdorf, *Thèse d'Université*, Paris, 1969; *Organometallic Chem. Spect.*, n° 1, 1972, p. 408.
(10) J. Malthete, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, J. Pontikis et J. Jacques, *Mol. Vryst Liq Cryst*, 23, 1973, p. 233-260.
(11) B. Dietrich, J.-M. Lehn et J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2885.
(12) C. Agami, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4031.

Laboratoire de Chimie
des Matériaux organiques,
I.U.T. d'Orsay, Bât. 600,
Université de Paris-Sud,
91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction de lactonisation de l'acide éthylène dioxy-1.1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique*. Note (*) de MM. **Daniel Bondon, Bernard Pucci** et **Yves Pietrasanta**, transmise par M. Max Mousseron.

Un nouveau procédé de lactonisation de l'acide éthylène dioxy-1.1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique est mis au point. Le mécanisme de la réaction est proposé. La formation de l'isomère β-dicétonique de la lactone d'énol et des autres produits de la réaction a été évitée. La lactone d'énol, intermédiaire important dans la synthèse totale de stéroïdes, peut ainsi être préparée avec un bon rendement.

La lactonisation d'acides δ-cétoniques par le mélange anhydride acétique, acétate de sodium a été largement utilisée lors de la synthèse totale de stéroïdes [(2), (3), (4)]. Nous avons repris ce principe dans la synthèse totale du C nor D homo nor-18 méthyl-8 β œstradiol en nous référant essentiellement aux travaux de Woodward (5). Pour cela, nous avons porté l'acide δ-cétonique **1** à l'ébullition pendant 2 h dans le mélange anhydride acétique, acétate de sodium. L'analyse en CCM du produit brut de la réaction montre l'existence de trois composés. Rappelons qu'en série cyclohexanique, cette même réaction avait permis d'obtenir la lactone d'énol **3** homologue de façon sélective avec un excellent rendement (6); ici, la réaction n'est donc plus sélective.

Toutefois, le composé obtenu en quantité prépondérante (Rdt 30 %) est toujours la lactone d'énol **4** attendue { F = 64°C; infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ 1 775 et 1 665 cm^{-1}; (C_2H_5OH) : λ_{max} 207 nm avec ε = 8 630; RMN ($CDCl_3$) : singulet à 1,22.10^{-6} (méthyle angulaire), singulet à 3,97 (4 H, cétal), quadruplet centré à 5,07 (proton éthylénique); spectre de masse $M^+ = 210$ }.

Le deuxième produit (Rdt environ 20 %) est son isomère β-dicétonique **5** { F 91°C; infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ 1 765 et 1 728 cm; RMN ($CDCl_3$) : singulet à 1,10.10^{-6} (méthyle angulaire), singulet à 4,02.10^{-6} (4 H, cétal); spectre de masse $M^+ = 210$ }. Enfin, on obtient en petite quantité le composé **6** qui résulte de la lactonisation de l'acide alcool provenant lui-même de l'ouverture du cétal de l'acide **1**, moins stable que celui de l'acide **2** (7). { F 48°C; infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ 1 735 et 1 640 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : singulet à 1,12.10^{-6} (méthyle angulaire), doublet (J = 2H z) (2 H) centré à 2,96.10^{-6},

système complexe (4 H) entre 4,00 et $4,90.10^{-6}$, triplet (J = 2Hz) centré à $5\,04.10^{-6}$ (proton éthylénique); spectre de masse $M^+ = 210$ }.

Comme il est difficile d'isoler la lactone **4** du mélange précédent, nous avons envisagé de la préparer à l'exclusion des deux autres produits, en optimisant les conditions de la réaction.

Le temps de réaction a une influence sur la formation des divers composés et, alors que la lactone **4** se forme au début en quantité prépondérante, la dicétone **5** est pratiquement seule dans le milieu à côté d'une petite quantité de lactone **6** après 6 h de réaction à l'ébullition. On vérifie d'ailleurs que la lactone d'énol **4** est instable et que dans ces conditions elle se transforme en dicétone **5**.

La variation de la température ne permet pas d'améliorer sensiblement le rendement en lactone d'énol **4**, car, même à une température inférieure à 100°C, celle-ci est toujours obtenue en mélange avec son isomère β-dicétonique **5**.

Par contre, le couple anhydride-sel a une influence déterminante dans la formation relative des produits **4** et **5**. Nous avons montré que l'utilisation du couple anhydride propionique, propionate de sodium à 100°C conduit à la lactone d'énol **4** pure avec un rendement satisfaisant (70 %). Notons que le composé **6** se forme en quantité plus faible que précédemment, l'hydrolyse du cétal est donc moins forte dans ce cas.

La même réaction effectuée à une température supérieure à 150°C conduit exclusivement à la dicétone **5**.

Il faut signaler qu'un traitement trop basique du produit brut de la réaction favorise la formation des esters d'énol **7** et **8** à partir de la dicétone **5**.

dicétone **5** $\xrightarrow[\text{NaOH 10\%}]{(RCO)_2O,\ RCO_2Na}$

$R = CH_3$; C_2H_5

7 $R = CH_3$
8 $R = C_2H_5$

De plus, par analogie avec les travaux de Woodward ([5]), nous avons montré que la lactonisation se fait en deux étapes et nécessite le passage par un intermédiaire anhydride mixte que nous avons isolé dans le cas du dicéto-acide **9**.

9 $\xrightarrow[R = CH_3 \text{ ou } C_2H_5]{(RCO)_2O}$ **10**, **11** $\xrightarrow[RCO_2Na]{(RCO)_2O}$ **12** (90 %) + **14** (10 %)

10 $R = CH_3$
11 $R = C_2H_5$

13

Lorsque nous reprenons ces anhydrides mixtes dans le mélange anhydride-sel, nous obtenons comme prévu un mélange de lactone d'énol **12** { F 75°C; infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ 1 780, 1 758 et 1 660 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : singulet à $1,30.10^{-6}$ (méthyle angulaire), triplet (J = 2Hz) centré à $4,40.10^{-6}$ (proton éthylénique); spectre de masse $M^+ = 166$ }, et de méthyl-2 cycloheptanedione-1,5 **14**. { infrarouge (CCl_4 : $\nu_{C=O}$ 1 705 cm^{-1} (large); RMN (CCl_4) : doublet (J = 7 Hz) centré à $1,04.10^{-6}$ (CH_3); spectre de masse $M^+ = 140$ }. La formation de ce composé s'explique par la décarbonylation de la tricétone **13**, instable.

Notons que nous n'avons pas obtenu les anhydrides mixtes attendus à partir de l'acide **1**, car l'hydrolyse de la fonction acétal et le blocage de la fonction acide conduisent à la lactone **6**. Nous avons d'ailleurs constaté que l'obtention de ce composé dépend de l'acidité du milieu. Lorsqu'on utilise le couple anhydride phosphorique, phosphate disodique en milieu benzénique, par exemple, on obtient un mélange contenant 75 % de dicétone **15** { F 84°C; infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ 1 755 et 1 730 cm^{-1}; RMN (CCl_4) : singulet à 1,00 (méthyle angulaire), singulet à 4,04 (4H, cétal); spectre de masse $M^+ = 210$ }, 20 % de lactone **6** et 5 % de méthyl-2 cycloheptanedione-1.5 **14**. De plus, on a montré que le passage du composé **6** à la dicétone **15** est une réaction acido-catalysée et se fait dans les mêmes conditions que précédemment avec un rendement quantitatif.

6 $\xrightarrow{H^+}$ [...] ⇌ [...] ⇌ [...] $\xrightarrow{-H^+}$ H3C...

Nous avons également montré l'existence d'un mécanisme acido-catalysé pour la transformation des lactones d'énol **4** et **12** respectivement en β-dicétone **5** et en méthyl-2 cycloheptanedione-1.5 **14**. Nous pouvons ainsi aisément expliquer les différences existant entre les réactions de lactonisation de l'acide **1** par les deux couples anhydride-sel à des températures identiques; le couple acétique étant plus acide favorise la formation de β-dicétone **5** et enlève sa sélectivité à la réaction de lactonisation.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) D. Bondon, *Thèse de spécialité*, Montpellier, 1975.
(2) R. Bucourt, M. Vignau et J. Weill-Raynal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 834.
(3) L. Velluz, G. Nomine, G. Amiard, V. Torelli et J. Cerede, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3086.
(4) L. Velluz, J. Mathieu et G. Nomine, *Tetrahedron*, 8, 1966, p. 495.
(5) R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler et W. M. McLamore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4223.
(6) Brevet Roussel-Uclaf déposé en France sous le n° 2145812, 1973.
(7) G. Bauduin, Y. Pietrasanta et B. Pucci, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 2889.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue École-Normale,*
34075 *Montpellier Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude optique d'une couche adsorbée sur la surface de l'eau en fonction de la température.* Note (*) de M. **Louis Ténèbre** et Mme **Annick Lize**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie en fonction de la température l'ellipticité de la lumière refléchie par des films monomoléculaires d'alcools à courtes chaînes à la surface de l'eau. Les résultats obtenus dans l'état « liquide lâche » font apparaître, en accord avec les mesures d'entropie, une destructuration de la partie aqueuse de la couche superficielle qui croît avec la température. L'importance de l'hydratation primaire de la partie immergée du squelette hydrocarboné est mise en évidence.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré le parti qui peut être tiré de l'ellipsométrie dans l'étude de la structure de l'eau au contact d'un film monomoléculaire adsorbé à la surface d'une solution. Nous poursuivons ici ce travail par l'étude de l'influence de la température. Pour obtenir les effets les plus marqués, nous avons choisi l'hexanol et l'octanol dans une gamme de température allant de 5 à 40°C. Les mesures ont été effectuées au voisinage de l'angle de Brewster pour la longueur d'onde 6 328 Å.

Les résultats obtenus sont résumés dans les réseaux des isothermes, ellipticité ε — densité superficielle δ, après avoir confondu dans la même origine les ellipticités ε_0 du support pur aux différentes températures.

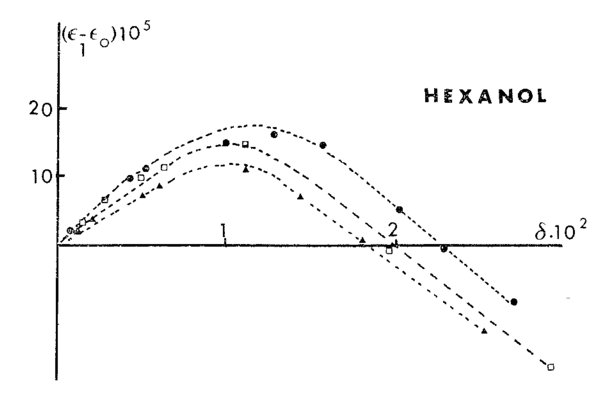


Fig. 1. — Ellipticités-densités superficielles de solutions aqueuses d'hexanol à différentes températures.
● $t = 40°C$; □ $t = 25°C$; ▲ $t = 5°C$.

L'examen des courbes ci-dessus à la lumière de l'équation de Strachan [2] conduit à penser que le déplacement observé ne peut être imputé aux seuls changements de conformation des chaînes grasses. En effet, l'équation de Strachan s'écrit au voisinage de l'angle de Brewster :

$$\varepsilon = \frac{4\pi^2}{\lambda}\,\frac{\sqrt{1+n^2}}{n^2-1}(\sigma_{\parallel}-n^2\,\sigma_{\perp}),$$

où $\sigma_{\parallel}$ et $\sigma_{\perp}$ sont les composantes du tenseur de polarisabilité de la couche de transition, par unité de surface, dans le plan de la couche et perpendiculairement à elle, et n l'indice de réfraction du support au sein de la solution.

Une élévation de température va accroître le nombre de conformations gauches du squelette hydrocarboné — conformations qui peuvent de surcroît être stabilisées par des attractions de Van der Waals avec le support — ce qui aura pour effet d'augmenter $\sigma_{\parallel}$ et de diminuer $\sigma_{\perp}$. Le terme entre parenthèses diminuera donc, tout en gardant un signe constant. Si ce fait est bien en accord avec le sens du déplacement des courbes expérimentales, il ne saurait rendre compte de la valeur de ce déplacement qui est de l'ordre de 50 %.

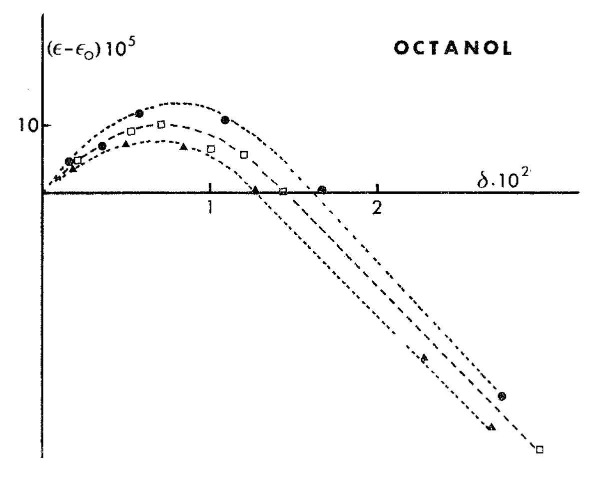


Fig. 2. — Ellipticités-densités superficielles de solutions aqueuses d'octanol à différentes températures.
● $t = 40°C$; □ $t = 25°C$; ▲ $t = 5°C$.

On peut donc affirmer qu'il y a eu modification de la partie aqueuse de la couche de transition. Pour l'évaluer il est malheureusement hors de question d'utiliser comme précédemment le formalisme de Strachan sur des structures aussi complexes que celles de l'eau.

Il est toutefois possible de tenter une approche par analogie en tenant compte du fait que l'ellipticité mesurée sur l'eau pure est positive et voit sa valeur augmenter avec la température ([3]). On peut, en adoptant le concept de Bernal et Flower ([4]), selon lequel l'effet d'un soluté sur l'eau peut être comparé à un effet de température, considérer les résultats obtenus comme la preuve d'une destructuration de l'eau au-delà de la première couche d'hydratation qui s'accentue par une élévation de température puisque nous avons déjà tenu compte de l'effet de température sur le support pur dans le choix de l'origine des axes.

Les zones de densités superficielles explorées correspondent à une structure de film dite « liquide lâche » avec des aires moléculaires au voisinage des maximums de l'ordre de 100 à 200 Å^2, soit des interdistances entre groupes polaires de 7 à 10 Å (l'équivalent d'une concentration volumique 1 M.). Entre les groupes polaires on se trouve donc dans une zone de recouvrement des atmosphères d'hydratation secondaire des molécules

adsorbées voisines. L'eau y adopte en général une structure de transition entre celle qu'adoptent les molécules directement en contact avec le soluté et la structure des clusters, structures qui sont en général incompatibles.

On doit donc s'attendre à de nombreuses ruptures de liaison hydrogène, les liaisons de ce type qui restent étant particulièrement vulnérables à une élévation de température car les effets de la coopérativité deviennent inefficaces.

Il est utile d'insister sur le fait que dans l'hydratation primaire nous incluons pour l'instant tant celle qui concerne le groupe polaire que celle qui se rapporte à la partie du squelette hydrocarboné immergée, la profondeur d'immersion étant inconnue. On serait d'ailleurs tenté de penser, qu'étant donné la nature du groupe OH qui ne peut perturber gravement l'eau, la couche primaire dont nous parlons est celle qui est au contact des CH_2 immergés. Quand la température s'élève, le nombre de ces CH_2 immergés a toutes les chances d'augmenter, ce qui ne peut que renforcer le processus invoqué.

Tout ceci est en parfait accord avec les mesures d'entropie effectuées sur des films superficiels d'acides et d'alcools gras et qui semblaient étonner leurs auteurs ([5]). Ceux-ci, à la suite d'Alexander, pensaient que les alcools, de par leur aptitude à donner des liaisons hydrogène, devaient figer les molécules d'eau, et ceci à toutes les densités superficielles. En fait, il faut atteindre des aires moléculaires inférieures à 20 A^2 pour observer des valeurs négatives de l'entropie, ce qui signifie que l'effet coopératif sur les liaisons hydrogène ne peut se faire sentir que lorsque les molécules adsorbées, après avoir chassé la couche d'hydratation, viennent en contact. Les groupes polaires forment alors un réseau hexagonal dont la maille de voisine 4,74 Å est compatible avec une structure de glace plus ou moins relâchée.

(*) Séance du 29 mars 1976.

([1]) A. Lize et L. Ténèbre, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 975.
([2]) C. Strachan, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 29, 1933, p. 116.
([3]) K. Kinosita et H. Yokota, *J. Phys. Japan.*, 20, 1965, p. 1086.
([4]) J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.
([5]) N. L. Gershfeld et R. E. Pagano, *J. Phys. Chem.*, 76, n° 9, 1972, p. 1231.

Groupe de Recherche de Physico Chimie des Interfaces,
route de Mende, C.N.R.S.
B. P. n° 5051, 34033 *Montpellier Cedex*

CHROMATOGRAPHIE. — *Étude de la propagation du gaz vecteur dans une colonne dont la section varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse longitudinale.* Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Gaston Charlot.

La propagation du gaz vecteur est étudiée dans une colonne de chromatographie dont la section varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse. Les pressions et vitesses du gaz vecteur sont calculées en chaque point de la colonne. Les temps de passage, calculés pour diverses pressions d'entrée, sont comparés à ceux mesurés pour une colonne construite avec des tronçons de diamètre constant choisis de manière à encadrer le mieux possible la variation théorique. Les valeurs théoriques des temps calculés coïncident assez bien avec les valeurs expérimentales.

Plusieurs auteurs ont proposé l'utilisation de colonnes de chromatographie en phase gazeuse préparative dont la section décroît avec l'abscisse [(1) à (5)].

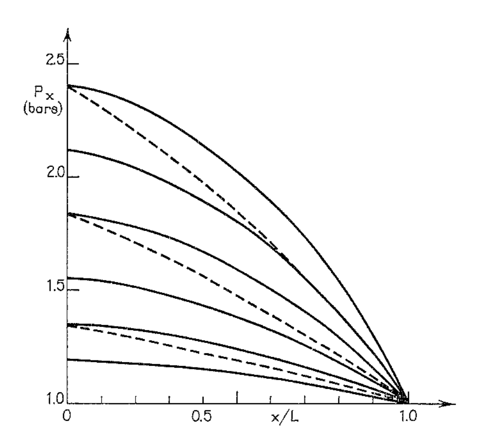


Fig. 1. — Variation de la pression avec l'abscisse.
Trait plein : notre colonne. Trait pointillé : colonne classique.

Il est logique de choisir un profil tel que la concentration en soluté reste constante. La section à l'abscisse x sera alors donnée par la relation

(1) $$-S_x = S_0 \frac{e^x x^x}{x\,!}.$$

Lorsque x est un peu supérieure à 0, il est commode de remplacer cette loi complexe par une variation sensiblement équivalente, selon l'inverse de la racine carrée de l'abscisse longitudinale (6).

Nous nous sommes proposé d'étudier de telles colonnes, et de préciser d'abord les conditions de propagation du gaz vecteur : répartition des pressions et vitesses, temps de séjour.

THÉORIE DE LA PROPAGATION. — Les hypothèses simplificatrices suivantes sont admises :

— la propagation du gaz a lieu de façon unidirectionnelle;

— le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait, et obéit à la loi de Boyle-Mariotte;

— le régime de l'écoulement est laminaire, et la valeur de la vitesse linéaire définie par la relation de Darcy;

— le régime de la propagation est stationnaire;

— le gaz vecteur ne forme pas de solution avec le solvant.

Soient U, la vitesse linéaire du gaz vecteur; S, la section de la colonne; P, la pression.

Ces grandeurs seront affectées d'indices correspondant à l'abscisse longitudinale x de la colonne de longueur L.

La conservation du gaz vecteur permet d'écrire :

$$U_x P_x S_x = U_L P_L S_L. \tag{2}$$

La loi de Darcy s'écrit, K étant la perméabilité de la colonne et η la viscosité dynamique du gaz vecteur

$$U_x = -\frac{K}{\eta}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_x \tag{3}$$

La section varie avec l'abscisse selon la relation suivante, en tenant compte d'un décalage ε fonction de la valeur maximale de la section d'entrée.

$$S_x = S_L \frac{\sqrt{L+\varepsilon}}{\sqrt{x+\varepsilon}}. \tag{4}$$

La combinaison de (2), (3) et (4) donne l'équation différentielle

$$P.dP = -\frac{U_L P_L \eta}{K\sqrt{L+\varepsilon}}\sqrt{x+\varepsilon}\;dx. \tag{5}$$

L'intégration de (5), réalisée de façon indéfinie, donne

$$\frac{1}{2}P^2 = -\frac{2}{3}\frac{U_L P_L \eta}{K\sqrt{L+\varepsilon}}(x+\varepsilon)^{3/2}. \tag{6}$$

Nous choisissons comme bornes d'intégration d'une part O et L, d'autre part x et L, et nous effectuons le rapport

$$\frac{P_x^2-P_L^2}{P_0^2-P_L^2} = \frac{(L+\varepsilon)^{3/2}-(x+\varepsilon)^{3/2}}{(L+\varepsilon)^{3/2}-\varepsilon^{3/2}}. \tag{7}$$

On en déduit la valeur de la pression

$$P_x = \left\{P_L^2+(P_0^2-P_L^2)\left[\frac{(L+\varepsilon)^{3/2}-(x+\varepsilon)^{3/2}}{(L+\varepsilon)^{3/2}-\varepsilon^{3/2}}\right]\right\}^{1/2}. \tag{8}$$

La combinaison de (2) et (4) en tenant compte de (8) donne la vitesse du gaz

$$U_x = \frac{U_L P_L \sqrt{L+\varepsilon}}{P_x\sqrt{x+\varepsilon}}. \tag{9}$$

Le temps de passage du gaz vecteur s'écrit :

$$\text{(10)} \qquad tg_v = \int_0^L \frac{dx}{Ux} = \frac{1}{U_L P_L \sqrt{L+\varepsilon}} = \int_0^L P_x . \sqrt{x+\varepsilon}\, dx.$$

Cette expression n'étant pas intégrable, sa valeur est calculée à l'aide de l'ordinateur.

Résultats et vérifications expérimentales. — La figure 1 donne la répartition des pressions calculées à partir de l'équation (8) pour diverses pressions d'entrée.

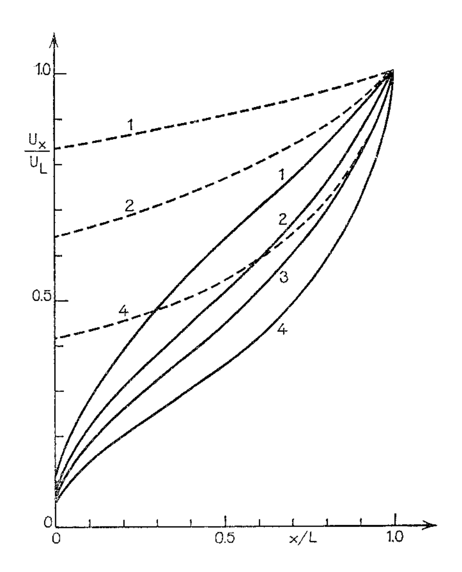


Fig. 2. — Variation de la vitesse du gaz vacteur avec l'abscisse.
Trait plein : notre colonne. Trait pointillé : colonne classique.
(1) Pe = 1,2 bar; (2) Pe = 1,56 bar; (3) Pe = 1,84 bar; (4) Pe = 2,4 bars.

La figure 2 représente les variations de la vitesse, calculées à partir de l'équation (9).

Nous avons d'autre part construit, avec des tronçons de diamètre intérieur constant, une colonne de longueur 100 cm dont la variation de section encadre la loi théorique.

Le tableau I en donne la description :

Tableau I

Diamètre intérieur (mm).......	6	8	10	12	14	18	20
Longueur (mm)...............	50	510	250	90	50	30	20

Cette colonne, remplie de « Gas Chrom R », granulométrie 45-60 mesh, imprégné en vue d'expériences ultérieures de 5 % de squalane, est montée sur un chromatographe « Perkin-Elmer » F 7; les essais ont été conduits à 42°C avec l'hydrogène comme gaz vecteur.

TABLEAU II

Pression d'entrée (bars).......	1,13	1,27	1,445	1,12	1,80	1,97
tg_v mesuré........(s).........	20,96	12,76	9,14	7,17	6,00	5,15
tg_v calculé........(s).........	18,40	10,58	7,64	5,92	4,95	4,24

Le tableau II donne, pour diverses pressions d'entrée, les temps de rétention mesurés et calculés à partir de la relation (10).

(*) Séance du 29 mars 1976.

([1]) G. G. FRISONE, *J. Chromat.*, 6, 1961, p. 97.
([2]) M. VERZELE, *J. Chromat*, 9, 1962, p. 116.
([3]) J. C. WALKER, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 226.
([4]) Y. U. I. PIRIGOVA, M. Y. SHTAERMAN, D. A. VYAKHIREV, *J. Chromat*, 58, 1971, p. 107.
([5]) R. GRANGER, M. JOURLIN, J. M. VERGNAUD *Comptes rendus*, 280, série C., 1975, p. 427.
([6]) A. I. M. KREULEMANS, *Gaz Chromatography*, 2e éd., éd C. G. VERVER, Reinhold Publis. Co., New York, 1959.

U.E.R. Sciences,
23, *rue du Docteur Paul Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE DE COORDINATION. – *Complexes dinucléaires pontés des métaux d^8. Réactions d'addition oxydante d'halogénures de méthyle aux complexes dinucléaires* $(RhCl(CO)(PR_3))_2$. Note (*) de MM. **Auguste Mayanza**, **Philippe Kalck** et **René Poilblanc**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude par spectographie infrarouge et de RMN de l'addition oxydante de CH_3X aux composés $(RhCl(CO)(PR_3))_2$ montre qu'il se forme en premier lieu le complexe $(RhCl(CO)(PR_3)(CH_3)(X))_2$. Celui-ci a été isolé dans les cas où X = Cl, Br et $PR_3 = PMe_3$, PMe_2Ph. Dans une deuxième étape, une *cis* migration du groupement méthyle intervient pour donner en solution le dérivé acétylé $(RhCl(COCH_3)(PR_3)(X))_2$ en équilibre avec le complexe précédent. La carbonylation de ces dérivés acétylés conduit aux dérivés $(RhCl(CO)(COCH_3)(PR_3)(X))_2$.

Les réactions d'addition oxydante sur les complexes *mononucléaires* plan-carré du rhodium (I) et de l'iridium (I) ont été particulièrement étudiées par de nombreux auteurs [(1)-(7)].

Belluco et coll. travaillant sur le complexe *dinucléaire* $(RhCl(CO)(PPh_3))_2$ (**1**), bien que le formulant de façon erronée, ont noté sa grande réactivité dans les réactions d'addition, en particulier avec l'iodométhane (8). Steele et Stephenson (9) en ajoutant un excès de CH_3I à ce même complexe (**1**) ont obtenu le dérivé acétylé

$$(RhCl(COCH_3)(Ph_3)(I))_2.$$

Ces auteurs, reconsidérant les données cinétiques obtenues par Belluco et coll. (8), ont admis l'existence d'un intermédiaire labile. Simultanément, Poilblanc et coll. (10) ont résumé leurs résultats d'analyse (pondérale, infrarouge et de RMN), dans le cas $PR_3 = PMe_3$, par la formule

$$(Rh_2Cl_2(CO)(COCH_3)I_2(PMe_3)_2)\,0{,}35\,CH_3I$$

qui suggère, de fait, une structure peu compatible avec les observations de Steele et Stephenson (9).

La présente Note relate les premiers résultats d'une étude destinée à élucider ces divergences d'interprétation. Nos observations portent sur l'addition oxydante des chloro-, bromo- et iodométhane aux complexes $(RhCl(CO)(PR_3))_2$ [(8)-(12)] avec

$$PR_3 = PMe_3\,(\mathbf{1}\,a), \qquad PMe_2Ph\,(\mathbf{1}\,b), \qquad P(OMe)_3\,(\mathbf{1}\,c).$$

La réaction des chloro- et bromométhane effectuée en présence ou non d'un tiers solvant conduit à la formation de composés (**2**) faiblement colorés en jaune, microcristallins dont les analyses pondérales sont en accord avec la formule $(RhCl(CO)(PR_3)(CH_3)(X))_n$.

Ainsi :

$(RhCl(CO)(PMe_3)(CH_3)(Br))_n$

	C	H	P	Cl	Br
Calculé %...........	17,80	3,55	9,19	10,51	23,68
Trouvé %............	18,13	3,64	9,43	10,51	22,99

$(RhCl(CO)(PMe_2Ph)(CH_3)(Br))_n$

	C	H	P	Cl	Br
Calculé %...........	30,05	3,50	7,76	8,87	19,90
Trouvé %............	30,03	3,56	7,94	9,24	21,20

La faible solubilité de ces complexes dans les solvants usuels ne nous a pas permis d'effectuer des mesures de masse molaire.

Les spectres infrarouges des mêmes composés, enregistrés en dispersion dans CsBr, révèlent la présence d'une bande de vibration d'extension C—O aux environs de 2 070 cm^{-1} (tableau I) ainsi que de bandes vers 270 cm^{-1} caractéristiques des liaisons du cœur Rh_2Cl_2. Ces données sont compatibles avec l'hypothèse de complexes dinucléaires ($n = 2$) de symétrie C_i. Cependant, dans le cas de l'addition de CH_3Br, les spectres infrarouges révèlent également la présence de liaisons Rh—Cl terminales (Rh—Cl $\simeq$ 320 cm^{-1}). Cette observation suggère l'intervention d'un échange d'halogènes entre les positions terminales et en pont. Les spectres infrarouges des complexes (**2**) en solution dans le dichlorométhane mettent en évidence, à côté de leur vibration ν_{CO} caractéristique d'un groupement CO terminal, la présence d'une bande $\nu_{CO} \simeq 1\,700\ cm^{-1}$ caractéristique d'un groupement acétyle (tableau I).

TABLEAU I

Données infrarouges pour les complexes $(RhCl(CO)(PR_3)(CH_3)(X))_2$

	ν_{CO} (cm^{-1}) (dans CsBr)	ν_{CO} (cm^{-1}) (dans CH_2Cl_2)	ν Rh—Cl (cm^{-1}) (dans CsBr)
$(RhCl(CO)(PMe_3)(CH_3)(Cl))_2$	2 069 TF	2 077 TF	312 m
		1 688 m	258 m
$(RhCl(CO)(PMe_3)(CH_3)(Br))_2$	2 068 TF	2 076 TF	312 m
		1 687 m	260 m
$(RhCl(CO)(PMe_2Ph)(CH_3)(Cl))_2$	2 068 TF	2 078 TF	317 m
		1 687 f	252 m
$(RhCl(CO)(PMe_2Ph)(CH_3)(Br))_2$	2 068 TF	2 077 TF	317 m
		1 689 m	252 m

Nous avons suivi, par infrarouge et RMN (tableau II), l'addition en milieu solvant de deux équivalents d'iodométhane aux complexes (**1** *a*), (**1** *b*), (**1** *c*). Les complexes (**2**) se forment en premier lieu mais il ne nous a pas été possible de les isoler à l'état solide.

En solution, la formation d'un dérivé acétylé (**3**) intervient dès le début de la réaction et lorsque tout le complexe de départ est transformé, les formes (**2**) et (**3**) coexistent. Nous n'avons pas été en mesure d'isoler le complexe (**3**) pur. La masse molaire mesurée par tonométrie du mélange des complexes (**2**) et (**3**) est compatible avec une forme dinucléaire (par exemple pour $(RhCl(CO)(PMe_3)(CH_3)(I))_2$: M calculée 769, M trouvée 810). Dans le cas de (**1** *c*) pour des quantités stœchiométriques de CH_3I, la réaction n'est pas complète. L'équation de réaction suivante, dans laquelle nous faisons intervenir deux équilibres, résume l'ensemble de nos observations ([14]).

$$\underset{(\mathbf{1})}{(RhCl(CO)(PR_3))_2 + CH_3X} \rightleftharpoons \underset{(\mathbf{2})}{(RhCl(CO)(PR_3)(CH_3)(X))_2}$$

$$\rightleftharpoons \underset{(\mathbf{3})}{(RhCl(COCH_3)(PR_3)(X))_2}$$

La formule (**3**) retenue ici correspondrait à une forme pentacoordonnée du Rh (III) qui apparaitrait donc comme insaturée du point de vue coordinence; en fait, les analyses pondérales des poudres (**2**)+(**3**) obtenues par précipitation des solutions benzéniques à l'aide de *n*-hexane, révèlent la présence de solvant (benzène) :

$(RhCl(CO)(PMe_3)(CH_3)I)_2$ 0,35 C_6H_6

	C	H	P	Cl	I
Calculé %...........	18,28	3,22	7,80	8,92	31,73
Trouvé %............	18,02	3,50	8,00	8,56	30,86

Dans ces conditions, il paraît raisonnable de penser que le benzène complète la sphère de coordination de Rh dans (**3**); d'ailleurs, les proportions entre les complexes (**2**) et (**3**)-solvaté : $(RhCl(COCH_3)(PR_3)(I)(C_6H_6))_2$ que l'on peut ainsi calculer correspondent bien à celles que l'on peut déterminer par spectrographie infrarouge en première approximation par le rapport des intensités des bandes d'extension C—O.

Tableau II

Données infrarouges et de RMN pour les complexes $(RhCl(CO)(PR_3)(CH_3)(I))_2$

PR_3	ν_{CO} (cm^{-1}) (dans CH_2Cl_2)	δ_{PCH_3} (10^{-6})	J_{PH} (Hz)	δ_{COCH_3} (10^{-6})
PMe_3...........	2 070 TF	−0,93 ([a])	12,1	−3,42 ([a])
	1 685 m	−1,75 ([a])	12,1	
PMe_2Ph.........	2 070 TF	−1,90 ([a])	11	−3,15 ([a])
	1 683 F	−2,10 ([a])	11	−3,22 ([b])
		−2,24 ([a])	11	
$P(OMe)_3$........		−3,84 ([b])	11,3	
	2 087 TF	−3,87 ([b])	11,3	−3,17 ([b])
	1 710 TF	−3,98 ([b])	11,3	

(*a*) dans le benzène; (*b*) dans $CDCl_3$.

De même que la coordination au complexe (**3**) de deux molécules de solvant est possible et intervient donc par un facteur enthalpique dans la position de l'équilibre (**2**) $\rightleftharpoons$ (**3**), celui-ci se trouve entièrement déplacé vers la droite sous atmosphère de CO à 20°C. Les complexes formés $(RhCl(CO)(PR_3)(COCH_3)(X))_2$ correspondent à ceux obtenus par addition de chlorure ou bromure d'acétyle à (**1**) ([13]).

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) S. Carra et R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1, 1967, p. 49.
(2) L. Vaska, *Accounts Chem. Res.*, 1, 1968, p. 335.
(3) J. P. Collman, *Ibid.*, 1, 1968, p. 136.
(4) L. Vaska et M. F. Werneke, *Trans. New York Acad. Sc.*, 33, 1971, p. 70.
(5) J. Halpern, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 386.
(6) J. P. Collman et W. R. Roper, *Adv. Organometal. Chem.*, 7, 1968, p. 54.
(7) A. J. Deeming, *M.T.P. Int. Rev. Sc. Inorg. Chem.*, Med. Tech. Publ. Co., Ser. One; Butterworths Ed., 9, 1972, p. 117.

([8]) P. Uguagliati, A. Palazzi, G. Deganello et U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 724.
([9]) D. F. Steele et T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, p. 2161.
([10]) J. Gallay, D. de Montauzon et R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.*, 38, 1972, p. 179.
([11]) A. Maisonnat, P. Kalck et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 661.
([12]) J. J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat et R. Poilblanc, *Ibid.*, 14, 1975, p. 743.
([13]) M. Doyle et R. Poilblanc, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 159.

([14]) En réalité la première réaction est complète pour les complexes (1 *a*) et (1 *b*), alors qu'elle est limitée par un équilibre dans le cas du complexe (1 *c*).

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition du diazométhane sur quelques hydroxy*-3 3-H *indoles dicarboxylates*-2.3 *de méthyle*. Note (*) de MM. **Henri de Rogier**, **Nguyen Dinh An** et **André Martinet**, présentée par M. Henri Normant.

Les hydroxy-3 3-H indoles dicarboxylates-2.3 de méthyle formés par condensation du dioxosuccinate de méthyle avec quelques xylidines ont été soumis à l'action du diazométhane. On isole principalement des composés cristallisés possédant une structure de triazoline-1.2.3. Ces triazolines se transforment en présence de composés à « hydrogène mobile » en méthylène-1.2 hydroxy-3 indolines dicarboxylates-2.3 de méthyle.

Les hydroxy-3 3-H indoles dicarboxylates-2.3 de méthyle ont été obtenus par condensation du dioxosuccinate de méthyle avec des xylidines en solution acétique ([1]). Les 3-H indoles ainsi préparés sont soumis à l'action du diazométhane selon le mode opératoire suivant : à une solution benzénique de 3-H indole on ajoute un excès d'une solution éthérée de diazométhane préparée selon la méthode proposée par Arndt ([2]). Puis le mélange est abandonné pendant 4 jours à température ambiante. Par évaporation sous pression réduite de la solution à 40°C on obtient un produit cristallisé A que l'on purifie par lavage à l'éther. L'analyse élémentaire quantitative nous montre que la formule brute de ce composé A correspond à l'addition d'une molécule de diazométhane sur une molécule de 3-H indole.

En comparant les spectres d'absorption infrarouge du produit A et du 3-H indole de départ, on constate :

— la disparition d'une bande d'absorption à environ 1 565 cm^{-1} attribuable à la présence du groupement $>C=N-$;

— l'apparition d'une bande vers 1 525 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation $-N=N-$;

— le déplacement vers des fréquences plus élevées d'une bande d'absorption due à un des deux groupements carbonyle des fonctions ester, celui conjugué de la double liaison, $>C=N-$.

La comparaison des spectres RMN du 3-H indole de départ et du produit A montre l'apparition de deux doublets vers 5.10^{-6}, attribuables aux deux protons du groupement méthylène du diazométhane. Ces deux protons sont couplés entre eux avec une constante de couplage de 19 Hz. D'autre part, les protons des deux groupements méthoxy-carbonyle résonnent à environ $3,6.10^{-6}$. (Dans le 3-H indole de départ les protons de ces deux groupements résonnaient respectivement vers 3,7 et $3,95.10^{-6}$.)

Ces données spectrales associées aux résultats de l'analyse élémentaire quantitative nous permettent de proposer, pour le composé A, la structure représentée par la formule (I).

H_3C N N N CO_2CH_3 CH_3 HO CO_2CH_3

(I)

En effet des réactions analogues, telles l'addition de diazométhane sur des dérivés de la benzylidène aniline, ont été étudiées par divers auteurs parmi lesquels nous citerons K. L. Wolf (3), K. Alder et G. Stein (4), A. Mustafa (5), G. D. Buckley (6), P. K. Kadaba et J. O. Edwards (7) et W. Rundel (8).

Rundel a d'ailleurs proposé le mécanisme réactionnel suivant (8) :

Auparavant Buckley (6) avait démontré que l'action d'un aryl azide sur des dérivés parasubstitués du styrolène conduit au même composé que l'action du diazométhane sur les arylidènes anilines parasubstituées.

A température ambiante le produit A se décompose en présence de méthanol avec dégagement d'azote. Cette décomposition est observée, par ailleurs, avec d'autres composés à « hydrogène mobile » tels : les alcools, les acides minéraux et organiques, l'eau, l'acéty-

TABLEAU

Hydroxy-3 3-H indoles dicarboxylate-2.3 de méthyle				A				B		
Position des méthyles	F (°C)	$\nu_{(C=O)}$ (cm^{-1})	$\nu_{(C=N)}$ (cm^{-1})	F (°C)	$\nu_{(C=O)}$ (cm^{-1})	$\nu_{(N=N)}$ (cm^{-1})	δ_{C-H} (10^{-6})	F (°C)	$\nu_{(C=O)}$ (cm^{-1})	δ_{C-H} (10^{-6})
−4,7...	159	1 690 / 1 745	1 565	Décomp. vers 60	1 740 / 1 770	1 525	5	134	1 740	2 / 2,7
−6,7...	191	1 700 / 1 755	1 565	»	1 710 / 1 730	1 515	5	148	1 725 / 1 750	2 / 2,6
−4,5...	180	1 705 / 1 750	1 570	»	1 720	1 525	4,9	124	1 740	2,05 / 2,65
−5,6...	190	1 725 / 1 760	1 565	»	1 720 / 1 740	1 515	5	169	1 725	2 / 2,67
−4,6...	142	1 710 / 1 745	1 560	»	1 715 / 1 740	1 530	5	128	1 740	2,1 / 2,6

lacétate de méthyle, le malonate de méthyle. Dans tous les cas la décomposition conduit au même produit que nous nommerons B. L'analyse élémentaire quantitative montre qu'il y a perte d'une molécule d'azote par molécule de composé A.

L'étude des spectres d'absorption infrarouge de A et B nous permet de constater la disparition de la bande d'absorption située vers 1 525 cm^{-1}.

Le spectre RMN protonique du produit B ne présente plus les deux doublets situés vers 5.10^{-6} mais deux nouveaux signaux sont apparus : l'un vers $1{,}95.10^{-6}$, l'autre vers $2{,}65.10^{-6}$, chacun pouvant être attribué à un proton du groupement méthylène. L'absence de couplage entre ces deux protons nous paraît surprenante. Toutefois, les spectres RMN ^{13}C « entièrement découplé et off-résonance » révèlent bien la présence d'un groupement méthylène.

Ces résultats combinés à l'analyse élémentaire quantitative et à la détermination de la masse moléculaire par ébulliométrie nous conduisent à attribuer à B la structure représentée par la formule (II).

(II)

Dans le tableau nous avons rassemblé quelques caractéristiques physiques des produits que nous avons préparés.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) A. MARTINET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1548 et 2063 (*Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Besançon, 1967).
(2) F. ARNDT, *Synthèses organiques*, VII, 1949, p. 431.
(3) R. L. WOLF, *Ann.* 394, 1912, p. 68.
(4) K. ALDER et G. STEIN, *Ann.* 501, 1933, p. 1.
(5) A. MUSTAFA, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 234.
(6) G. D. BUCKLEY, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1850.
(7) P. K. KADABA et J. O. EDWARDS, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2331.
(8) W. RUNDEL, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 469.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Addition des difluoro et phénylhalogénogermylènes à diverses liaisons multiples*. Note (*) de MM. **Pierre Rivière, Jacques Satgé** et Mme **Annie Castel**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactions d'addition électrophile des difluoro et phénylhalogénogermylènes sur les systèmes π-éthyléniques et acétyléniques et sur les groupements carbonyle et imine conduisent à des réactions de polycondensation avec, respectivement, formation d'oligomères germaniés à enchaînement

$$\left[\text{Ge}-\text{C}-\text{C}\right]_n,\quad \left[\text{Ge}-\text{C}=\text{C}\right]_n,\quad \left[\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}\right]_n \quad \text{ou} \quad \left[\text{Ge}-\text{N}-\text{CH}\right]_n.$$

La structure de ces oligomères est établie par voies chimique et physicochimique. Leur réduction conduit dans les deux derniers cas aux α-hydrogermylalcools et amines correspondants. Les α-hydrogermylamines sont également obtenues par hydrogermylation des imines. La réactivité des germylènes, dans ce type de réaction, semble liée à leur caractère électrophile et à la dureté relative du centre « acide » germanié.

Les premières réactions d'addition de germylènes : GeX_2 et RGeX sur les alcènes ou les alcynes, signalées dans la littérature [(1), (2)], sont généralement interprétées par la formation transitoire de germacyclopropanes ou germacyclopropènes instables dont l'ouverture radicalaire conduit principalement à des structures polycondensées :

$$\left[\text{Ge}-\text{CH}-\text{CH}\right]_n \quad \text{ou} \quad \left[\text{Ge}-\text{C}=\text{C}\right]_n.$$

La forte activité électrophile du difluorogermylène et son très net caractère d'acide de Lewis [(3), (4), (5)] nous ont incités à étudier son comportement vis-à-vis des alcènes et alcynes et des groupements carbonyle et imine. Parallèlement la réactivité des phénylfluoro et phénylchlorogermylènes a été envisagée dans ces mêmes types de réaction.

Le complexe difluorogermylène, dioxanne (6) se condense sur les alcènes comme l'hexène-1, au sein du dioxanne, pour conduire à des dérivés de polycondensation.

La structure du difluorogermylène associé [(7), (8)] ou des dihalogénogermylènes complexés [(9), (10)] est en accord avec un état singulet de ces espèces. Dans l'état de transition, il y aurait, après approche latérale du germylène, transfert d'électrons de l'alcène vers l'orbitale *p* vide du germylène. Par analogie avec la chimie des carbènes [(11), (12)] et des silylènes [(13), (14)] le passage par un intermédiaire germacyclopropanique instable peut être postulé (*voir* schéma ci-dessous). L'ouverture homolytique ou hétérolytique de cet intermédiaire peut être envisagée avec formation de dérivés de polycondensation.

$$\longrightarrow \left[\;\text{C}\overset{\text{Ge}}{\triangle}\text{C}\;\right] \longrightarrow \left[\text{GeF}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}\right]_n \qquad \text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$$

Les phénylhalogénogermylènes PhGeX (X = F, Cl) sont, dans les mêmes conditions expérimentales, sans action sur l'hexène-1.

Les additions du difluorogermylène, dioxanne et des phénylhalogénogermylènes purs en solution benzénique [2] sur les alcynes (phénylacétylène, diphénylacétylène et hexyne) conduisent également à la formation de dérivés polycondensés insaturés.

$$n : GeF_2 + nR-C \equiv C-R' \longrightarrow \left[\begin{array}{c} F \\ | \\ -Ge- \\ | \\ F \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ C= \\ | \\ R \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ C- \\ | \\ R' \end{array} \right]_n \quad \text{IR } \nu C{=}C : 1570 \text{ cm}^{-1}\ R = H,\ R' = Ph; \quad 1575 \text{ cm}^{-1}\ R = H,\ R' = Bu$$

Des structures polycondensées du même type ont été caractérisées par Noltes et Bulten [15] dans l'addition de dérivés de l'étain bivalent sur l'acétylènedicarboxylate d'éthyle. Les dérivés de polycondensation des germylènes sur les alcènes et les alcynes, qui se présentent sous forme de poudre blanche, sont insolubles dans tous les solvants usuels. Aucun poids moléculaire n'a pu être déterminé. Seuls, l'analyse élémentaire et les spectres infrarouges en pastille de KBr, ont pu être réalisés.

La condensation des mêmes germylènes sur le groupement carbonyle des aldéhydes conduit, après attaque électrophile, à des dérivés de polycondensation, *via* un intermédiaire bipolaire ou un intermédiaire cyclique à trois chaînons peu stable déjà postulé [(2), (16)].

$$n \;{>}Ge: + n\,O{=}C{<}^{R}_{H} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{c} {>}\bar{G}e-O-\overset{+}{C}H(R) \\ \left[{>}Ge\overset{O}{\frown}C{<}^{R}_{H} \right] \end{array} \right\} \longrightarrow \left[-\underset{|}{\overset{|}{Ge}}-O-\underset{R}{\underset{|}{CH}}- \right]_n \quad R = CH_3(CH_2)_2-,\ (CH_3)_2CH-$$

La structure de ces oligomères a pu être mise en évidence par infrarouge RMN et par voie chimique : réduction par $LiAlH_4$ qui conduit aux α-hydrogermylalcools, et clivage par le chlorure d'acétyle.

$$n\,Cl-\underset{|}{\overset{|}{Ge}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}}-O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \xleftarrow{CH_3COCl} \left[-\underset{|}{\overset{|}{Ge}}-O-\underset{H}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}}- \right]_n \xrightarrow{LiAlH_4} n\,H-\underset{|}{\overset{|}{Ge}}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-OH$$

Dans ces réactions de condensation le difluorogermylène est toujours l'espèce la plus réactive suivie par les phénylfluoro et chlorogermylènes à réactivité assez voisine. Des réactions de même type ont été observées à partir de germylènes fonctionnels PhGeY (Y = OR, SR) [17]. Les germylènes peu électrophiles tels que Ph_2Ge, PhGeH, PhGeMe [5] ne réagissent pas.

L'acétone est beaucoup moins réactive et seul le difluorogermylène donne un faible pourcentage de dérivés de condensation $-[F_2Ge-O-C(CH_3)_2]_n-$ (Rdt 10-15 %). Cette structure est confirmée par réduction par $LiAlH_4$ et formation de $H_3GeC(CH_3)_2OH$. Il est à noter que les réactions classiques de crotonisation de l'acétone en présence de dihalogènogermylènes [(18), (19)] n'ont jamais été observées avec GeF_2.

Les α-dicétones comme le diacétyle conduisent avec GeF_2 à des dérivés polycondensés après addition sur un seul groupement carbonyle. La réduction par $LiAlH_4$ du dérivé de condensation ne conduit pas à l'hydrogermyldiol attendu mais au germane GeH_4 et au butanediol-2.3.

$$\left[>Ge-C(CH_3)(-O-)-C(=O)CH_3 \right] \rightleftarrows \left[>Ge-O-C(CH_3)=C(CH_3)-O- \right] \xrightarrow{LiAlH_4} GeH_4 + CH_3CHOHCHOHCH_3$$

Ce résultat peut s'expliquer par l'existence d'un équilibre germanotropique [20].

TABLEAU

	É (°C/mmHg)	Infrarouge cm⁻¹	RMN δ.10⁻⁶
$H_3GeCHOH-(CH_2)_2CH_3$	85/60	ν_{GeH} = 2 070 ν_{OH} = 3 430	δ_{GeH_3} = 3,73 (d) δ_{CH-O} = 3,92 (m) (C_6F_6) J_{HGe-CH} = 2 Hz
$ClF_2Ge-CH(-(CH_2)_2CH_3)-OCOCH_3$	40/10⁻²	$\nu_{C=O}$ = 1 760	δ_{OCH} = 4,04 (m) δ_{COCH_3} = 1,60 (s)
$H_3Ge-CHOHCH(CH_3)_2$	80/60	ν_{Ge-H} = 2 070 ν_{OH} = 3 330	δ_{GeH_3} = 3,20 (s) (C_6D_6) δ_{CH_3} = 1,10 (s)
$H_3Ge-CH(CH(CH_3)_2)-NHC_2H_5$	120/25	ν_{Ge-H} = 2 060 ν_{N-H} = 3 375	δ_{GeH_3} = 3,71 (d) δ_{CH-N} = 2,50 (d) (C_6D_6) J_{HGe-CH} = 2 Hz
$PhH_2GeCH(CH(CH_3)_2)-NHC_2H_5$	115/0,2	ν_{Ge-H} = 2 050 ν_{N-H} = 3 350	δ_{GeH_2} = 4,64 (d) δ_{CH-N} = 2,55 (d) (C_6D_6) J_{HGe-CH} = 2 Hz

$PhH_2GeCHOHCH(CH_3)_2$ et $PhCl_2GeCH$ (*i*-Pr) $OCOCH_3$ décrits dans [21].

La méthanolyse conduit à l'alcool α-halogermanié peu stable [21] qui se décompose par élimination intramoléculaire d'hydracide, formation du fluorométhoxygermylène, et régénération du diacétyle.

$$\left[-Ge(F)(F)-O-C(COCH_3)(CH_3)- \right]_n \xrightarrow{MeOH} n\ MeO-GeF_2-C(CH_3)(OH)-C(=O)-CH_3 \longrightarrow n\ HF + n\ F(MeO)Ge: + n\ CH_3COCOCH_3$$

$$n\ HF + n\ F(MeO)Ge: \;=\; n\ MeOH + n\ GeF_2$$

Les difluoro, phénylfluoro et phénylchlorogermylènes se condensent également sur l'insaturation $>C=N-$ de la N-éthylisopropylimine.

La réduction de l'oligomère formé conduit à l'hydrogermylamine correspondante.

$$\left[-Ge(Y)(X)-N(Et)-C(iPr)(H)- \right]_n \xrightarrow{LiAlH_4} n\ RH_2GeCH(iPr)-NHEt \qquad \begin{cases} X = F, Cl \\ Y = F \text{ ou } Ph \\ R = H \text{ ou } Ph \end{cases}$$

Ces mêmes hydrogermylamines sont obtenues par réduction des dérivés d'hydrogermylation des imines.

$$PhCl_2GeH + i\text{-}Pr-CH=NEt \xrightarrow[Et_2O]{} PhCl_2Ge-\underset{\displaystyle i\text{-}Pr}{\underset{|}{CH}}-NHEt$$

$$\xrightarrow{LiAlH_4} PhH_2Ge\underset{\displaystyle i\text{-}Pr}{\underset{|}{CH}}-NHEt, \quad Rdt\,64\,\%.$$

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) O. M. Nefedov et M. N. Manakov, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 1039; *Inter. Ed.*, 5, 1966, p. 1021 et références citées.

(2) J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56, 1973, p. 1 et références citées.

(3) J. Satgé, P. Rivière et A. Boy, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1309.

(4) P. Rivière, J. Satgé et A. Boy, *J. Organometal. Chem.*, 96, 1975, p. 25.

(5) P. Rivière, J. Satgé et A. Castel-Boy, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 835.

(6) E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 342.

(7) J. Trotter, M. Akhtar et N. Bartlett, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 30.

(8) M. Huber, E. P. Kundig, G. A. Ozin et A. Van der Voet, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 95.

(9) V. I. Kilishov, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov et B. L. Perlmutter, *Zh. Struk. Khim.*, 11, 1970, p. 71.

(10) N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin et O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. ser. Khim.*, n° 4, 1975, p. 812.

(11) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1971.

(12) Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffman*, Ediscience, Paris, 1970.

(13) W. H. Atwell et D. R. Weyenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8, 1969, p. 469.

(14) D. Seyferth, *J. Organometal. Chem.*, 100, 1975, p. 237.

(15) K. D. Bos, E. J. Bulten et J. G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 67, 1974, p. C 13.

(16) V. F. Mironov, E. M. Berliner et T. K. Gar, *Zh. Obshch. Khim.*, 39, 1969, p. 2701.

(17) P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 97, 1975, p. C 37.

(18) O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov et B. L. Permutter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, 1967, p. 628 et *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 180, 1968, p. 112.

(19) M. D. Curtis et P. Wolber, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 431.

(20) A. N. Nesmeyanov, *J. Organometal. Chem.*, 100, 1975, p. 161.

(21) P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 49, 1973, p. 157.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Fédération des Laboratoires d'Organométalliques du Sud,
R.C.P. n° 384,
Université Paul-Sabatier,
31077 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides alkyl-*4 4 H-*benzothiazine*-1.4 *dioxyde*-1.1 *carboxylique*-2, Note (*) de MM. **Henri Techer, Marc Lavergne** et **Marcel Pesson,** présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les esters des acides *o*-nitroarylsulfonyl-2 diméthylamino-3 acryliques (V), préparés à partir des esters d'acides *o*-nitroarylsulfonylacétiques (IV) sont réduits en composés aminés correspondants (VI), qui, cyclisés en milieu acide, fournissent les éthoxycarbonyl-2 éthyl-4 4 H-benzothiazine-1.4 dioxydes-1.1 (VII), dont l'alkylation, suivie de saponification, donne les carboxy-2 éthyl-4 4 H-benzothiazine-1.4 dioxydes-1.1 (II), dépourvus de propriétés antibactériennes.

Certains acides éthyl-1 oxo-4 dihydro-1.4 quinoléine-3 carboxyliques, en particulier, l'acide oxolinique (I), sont doués de propriétés antibactériennes [1]. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du remplacement, dans ce type de produits, du carbonyle en 4 par le groupement isostère sulfone.

Nous avons ainsi préparé quelques dérivés du carboxy-2 éthyl-4 4 H-benzothiazine-1.4 dioxyde-1.1 (II). Ces composés, non encore décrits à notre connaissance, font l'objet de la présente Note.

(I) (II)

a) $R_1 = R_2 = H$
b) R_1, $R_2 = -O-CH_2-O-$
c) $R_1 = CH_3O$, $R_2 = H$
d) $R_1 = Cl$, $R_2 = H$
e) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$

La synthèse des acides (II) utilise comme matières premières les acides *o*-nitroarylsulfiniques, dont les sels de sodium (III), en solution dans le DMF, traités à 80-100°, par un léger excès de chloracétate d'éthyle (durée : 4-5 h) fournissent les esters d'acides *o*-nitrophénylsulfonylacétiques (IV) (Rdt 70-85 %). En solution dans le DMF, à 80-90°, le groupement méthylène activé [2] de ces composés réagit avec un excès (1,5 mole) de diméthylacétal du diméthylformamide [3]. On obtient ainsi les *o*-nitroarylsulfonyl-2 diméthylamino-3 acrylates (V), solides qui, réduits catalytiquement, en milieu alcoolique, en présence de nickel de Raney (pression et température ordinaires), fournissent

(III) → (IV) —$(H_3CO)_2=CH-N(CH_3)_2$→ (V) —H_2/Ni→ (VI) → (VII) → (VIII) —1) OH^- 2) H^+→ (II)

(Rdt 85-92 %), les *o*-aminoarylsulfonyl-2 diméthylamino-3 acrylates (VI). Ces composés, traités à température ordinaire, en solution alcoolique ou aqueuse, par HCl N, conduisent aux éthoxycarbonyl-2 4 H-benzothiazine-1.4 dioxydes-1.1 (VII), où l'hydrogène imidique a un caractère acide. Ces esters (1 mole), en solution dans l'éthanol, additionnés d'un excès (1,5 mole) d'éthylate de sodium, puis chauffés à 60-70° en présence de *p*-toluènesulfonate d'éthyle (2 mole) jusqu'à neutralité (durée : 14 h), conduisent aux dérivés N-éthylés (VIII), dont la saponification, suivie d'acidification, donne les acides (II).

La méthode a été mise au point pour la préparation du composé non substitué (II_a). La condensation de l'*o*-nitrophénylsulfonylacétate d'éthyle (IV_a) [4], avec le diméthylacétal du DMF donne (Rdt 83 %) l'*o*-nitrophénylsulfonyl-2 diméthylamino-3 acrylate d'éthyle (V_a) F 115° (éthanol) [[5], [6]]. Ce composé (9,8 g), hydrogéné dans l'éthanol (120 cm^3), en présence de nickel Raney (4 g), absorbe 3 mole d'hydrogène en 3 h 30 mn. Après filtration, la solution, concentrée sous vide laisse une huile qui, reprise par 30 cm^3 de HCl N passe en solution, puis l'éthoxycarbonyl-2 4 H-benzothiazine-1.4 dioxyde-1.1 (VII_a) précipite; F 305° (méthoxyéthanol), spectre infrarouge (KBr) : ν (NH) 3 250 cm^{-1}; ν (CO) 1 680 cm^{-1}; ν (C=C) 1 628 cm^{-1}.

La saponification de cet ester fournit, après acidification, l'acide correspondant (IX), F_{inst} 343° (déc.).

Par chauffage (220-230°, 5 mn) sous vide (5 mm), l'acide (IX) est décarboxylé et conduit au 4 H-benzothiazine-1.4 dioxyde-1.1 (X), F 212° (acétate d'éthyle). Ce composé n'a été décrit qu'une fois [F 195-6° [7]]; son spectre de RMN (en solution dans le DMSO d) [8], est en bon accord avec les données de la littérature : H_2, d, $\delta = 5{,}9.10^{-6}$; H_3, d, $\delta = 7{,}2.10^{-6}$; $J(H_2-H_3) = 9$ Hz; quatre protons aromatiques : multiplet complexe, centré à $\delta = 7{,}5.10^{-6}$; NH : massif centré à $10{,}8.10^{-6}$, échangé par D_2O.

$$(VII_a) \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ OH^-} (IX) \longrightarrow (X)$$

L'alkylation de (VII_a) par le tosylate d'éthyle conduit à l'éthoxycarbonyl-2 éthyl-4 4 H-benzothiazine-1.4 dioxyde-1.1 (VIII_a), F 167° (éthanol); spectre de RMN ($CDCl_3$) H_3 : s, $\delta = 7{,}8.10^{-6}$; H aromatiques (4) : massif centré à $7{,}4.10^{-6}$; $-CH_2-$ (ester) : q : $\delta = 4{,}3.10^{-6}$; $=N-CH_2-CH_3$: q, $\delta = 4{,}10^{-6}$; $-CH_3$ (ester) : t, $\delta = 1{,}4.10^{-6}$, $N-CH_2-CH_3$: t, $\delta = 1{,}3.10^{-6}$.

La saponification de l'ester (VIII_a), suivie d'acidification, fournit (Rdt 88 %) l'acide (II_a), F 250° (déc.) (éthanol).

Le tableau suivant donne les constantes (F°C) des composés préparés selon les méthodes décrites ci-dessus.

TABLEAU

	IV	V	VI	VII	VIII	II
(*b*)	121	159	167	319	206	264 (déc.)
(*c*)	113	129	147	290-291	172	288-289 (déc.)
(*d*)	96	108	huile	275	187	275 (déc.)
(*e*)	84	142	huile	284	185	308-310 (déc.)

Spectre de RMN de l'ester (VIII_b) ($CDCl_3$) : $-H_3$: s, $\delta = 7,8.10^{-6}$; H^5 et H^8 2 singulets à $7,4.10^{-6}$ et $6,6.10^{-6}$; $-O-\underline{CH_2}-O-$: s, $\delta = 6.10^{-6}$; CH_2 ester : q, $\delta = 4,3.10^{-6}$; $N-\underline{CH_2}-CH_3$: q, $\delta = 3,9.10^{-6}$; $\underline{CH_3}$ ester : t, $\delta = 1,4.10^{-6}$; $-N-CH_2-\underline{CH_3}$: t, $\delta = 1,3.10^{-6}$.

Les acides *o*-nitroarylsulfiniques (III) ont été préparés par réduction des arylsulfochlorures correspondants par le sulfite de sodium en milieu alcalin (9). Ainsi, à partir du nitro-2 méthylènedioxy-4.5 benzènesulfochlorure (10), a été obtenu (Rdt 73 %), l'acide nitro-2 méthylènedioxy-4.5 benzène sulfinique qui subit, par chauffage, une *décomposition explosive*, particulièrement importante à partir de 130°. Pour sa purification, on opère par dissolution dans l'acétone à température ordinaire, suivie d'une concentration sous vide à $t \leqq 35°$ jusqu'à début de cristallisation. La solution est alors refroidie à $-10° < t < 0°$. L'acide, essoré, est séché à température ordinaire.

Les acides dérivés du 4 H-benzothiazinedioxyde-1.1 décrits (II), en particulier le composé (II_b) (analogue de l'acide oxolinique), sont complètement dépourvus de propriétés antibactériennes sur les germes Gram +, Gram — et le bacille tuberculeux. Le remplacement, dans la molécule de l'acide oxolinique (I) de la fonction carbonyle-4 par le groupement isostère sulfonyle, amène donc une perte totale de l'activité.

(*) Séance du 29 mars 1976.

(1) D. Kaminsky et R. I. Meltzer, *J. Med. Chem.*, 11, 1968, p. 160.

(2) S. Chodroff et W. F. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1073.

(3) H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdat, W. Kantlemer, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann et P. Grieshaber, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 41.

(4) M. Claasz, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 1028.

(5) Les points de fusion $\leq 260°$ ont été déterminés au banc Kofler, les autres au bloc Maquenne.

(6) Les composés solides décrits ont donné des analyses conformes aux normes traditionnellement exigées.

(7) G. Pagani et S. B. Pagani, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1041.

(8) Les spectres de RMN ont été obtenus sur appareil « Varian T 60 » avec le TMS pour étalon interne.

(9) S. Smiles et C. M. Bere, *Organic Syntheses*, Coll., I, 1961, p. 7, Wiley and Sons.

(10) F. Dallacker. F. E. Eschelbach et M. Zegers, *Liebigs Ann.*, 689, 1955, p. 163.

Service de Recherches,
Laboratoire Roger-Bellon,
90, *rue Marcel-Bourdarias,*
94140 *Alfortville.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une synthèse simple des complexes* $Fe_3(CO)_9(\mu_3PR)_2$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Lampin** et **François Mathey**, présentée par M. Henri Normant.

$RPCl_2$ (R = Ph, *n*-Bu, NEt_2) réagit avec $Na_2Fe(CO)_4$ pour fournir les complexes $Fe_3(CO)_9(\mu_3PR)_2$. Le complexe avec R = NEt_2 présente le phosphore le plus déblindé connu jusqu'à présent dans la littérature : $-401,6.10^{-6}$ par rapport à H_3PO_4 à 85 %.

La chimie des phosphinidènes (analogue phosphorés des nitrènes) commence à connaître un certain développement ([1]). L'étude des propriétés des phosphinidènes comme coordinats dans la chimie des métaux de transition est, en revanche, très récente. Nous n'avons ainsi relevé dans la littérature que trois exemples de complexes contenant un coordinat phosphinidène :

— Treichel et coll. ([2]) ont préparé $Fe_3(CO)_9(PPh)_2$ **1** par réaction de la phényl phosphine sur $Fe(CO)_5$ jusqu'à 190°C. Tout récemment, Huntsman et Dahl ([3]) ont montré que ce complexe avait une structure analogue à celles de $Fe_3(CO)_9(\mu_3 X)_2$ (X = S, Se) et que le phényl phosphinidène y jouait donc le rôle de coordinat tridenté.

— Tout récemment, on vient de décrire en outre $Co_4(CO)_{10}(PPh)_2$ ([4]) et PhP $[Mn(CO)_2Cp]_2$ ([5]) dans lesquels le phényl phosphinidène joue respectivement le rôle de coordinat tétradenté et bidenté.

Vu l'intérêt théorique de ce genre de complexes, nous avons cherché à mettre au point une synthèse simple et, si possible, générale de $Fe_3(CO)_9(\mu_3 PR)_2$. Par analogie avec les travaux de Collman ([6]) décrivant la réaction de R_2PCl, nous avons donc entrepris l'étude de la réaction de $RPCl_2$ avec $Na_2Fe(CO)_4$ (schéma) :

$$Na_2Fe(CO)_4 \xrightarrow{RPCl_2} Fe_3(CO)_9(\mu_3 PR)_2$$

1, R = Ph, Rdt 40 % (par rapport à Na); **2**, *n*-Bu, 9 % ; **3**, NEt_2, 15 %.

Nous avons ainsi obtenu **1** et quelques complexes analogues que nous avons identifiés sans ambiguïté par analyse élémentaire C, H, (N), Fe, spectre de masse (présence dans tous les cas de l'ion moléculaire), infrarouge et RMN du proton et du phosphore. Pour R = Ph, le produit obtenu est bien identique au produit de Treichel ([2]) (même point de fusion et même spectre infrarouge).

En revanche, nous avons échoué pour R = OEt (le complexe obtenu est instable) et pour R = Cl (obtention de produits mal définis).

Les points suivants méritent d'être notés :

a. Le complexe **1** est très stable thermiquement et chimiquement; par exemple, il résiste parfaitement à un traitement par le butyllithium dans le THF à température ordinaire.

b. On relève de notables différences dans les schémas de décomposition de **1**, **2** et **3** dans le spectromètre de masse. On n'observe pas de décomposition préférentielle en $Fe_2(CO)_6(PR)_2$ qui serait l'homologue du composé sulfuré $Fe_2(CO)_6S_2$ bien connu ([7]).

c. Plus R est donneur (NEt_2 > *n*-Bu > Ph), plus les CO sont polarisés et plus les bandes infrarouges correspondantes sont décalées vers les grandes longueurs d'ondes.

d. Enfin, le phosphore des complexes **1** et surtout **3** est extraordinairement déblindé. La comparaison avec PBr_3 (-225.10^{-6}) est très éloquente à cet égard.

TABLEAU

Données spectrales

Complexe	Infrarouge ν (CO) [a]						RMN [b]
1 R = Ph......	2 054 vw	2 047 s	2 026 s	2 008 m	1 994 w	1 984 vw	Ph centré à 7,55; ^{31}P −317,5
1 [2].........	–	2 046 s	2 025 s	2 009 m	1 997 w	–	–
2 R = *n*-Bu....	2 051 vw	2 041 s	2 021 s	1 996 s	1 989 w	1 980 vw	–
3 R = NEt_2...	2 038 (épaulement)	2 034 s	2 017 s	1 994 m	1 982 m	1 973 w	CH_3 1,22; CH_2 3,34; ^{31}P −401,6

([a]) Produits en solution dans la décaline; ν (cm^{-1}).

([b]) Produits en solution dans $CDCl_3$; δ (10^{-6}); références : TMS, interne pour le proton; H_3PO_4, externe pour le phosphore.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres de RMN du phosphore ont été réalisés à 100 MHz sur un appareil « Jeol » PS 100 FT.

0,087 mole de $Na_2Fe(CO)_4$ [préparés à partir de 4 g de sodium et de $Fe(CO)_5$ en excès] en solution dans 150 ml de THF sont traités par 0,1 mole de $RPCl_2$ en solution dans 50 ml de THF, à température ambiante pendant 1 h. On hydrolyse, on élimine le THF et on extrait la phase aqueuse par du chloroforme.

La couche chloroformique est séchée, puis évaporée à sec. On isole alors **1**, **2** et **3** par chromatographie sur colonne de gel de silice.

1 : Éluant hexane-benzène 90/10, F 135°C, spectre de masse : moléculaire à 636.

Analyse $C_{21}H_{10}Fe_3O_9P_2$, calculé %, C 39,70; H 1,57; Fe 26,4; trouvé %, C 39,90; H 1,55; Fe 26,1.

2 : Éluant hexane, F 45°C, spectre de masse : moléculaire à 596.

Analyse $C_{17}H_{18}Fe_3O_9P_2$, calculé %, C 34,27; H 3,04; Fe 28,12; trouvé %, C 34,60; H 3,15; Fe 27,90.

3 : Éluant hexane, F 55°C, spectre de masse : moléculaire à 626.

Analyse $C_{17}H_{20}Fe_3N_2O_9P_2$, calculé %, C 32,62; H 3,22; N 4,48; Fe 26,77; trouvé %, C 33,10; H 3,30; N 4,65; Fe 27,08.

(*) Séance du 12 avril 1976.

([1]) U. SCHMIDT, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 14, 1975, p. 523.
([2]) P. M. TREICHEL, W. K. DEAN et W. M. DOUGLAS, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 1609.
([3]) J. R. HUNTSMAN et L. F. DAHL, Publication en cours. Le résultat est mentionné dans ([4]).
([4]) R. C. RYAN et L. F. DAHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 6904.
([5]) G. HUTTNER, H. D. MULLER, A. FRANCK et H. LORENZ, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 14, 1975, p. 705.
([6]) J. P. COLLMAN, R. G. KOMOTO et W. O. SIEGL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2389.
([7]) C. H. WEI et L. F. DAHL, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1.

Institut national de
Recherche chimique appliquée,
91710 *Vert-le-Petit.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résultats nouveaux en théorie de l'Analyse thermique différentielle. Évaluations de l'aire du pic invariant.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis,** présentée par M. Georges Champetier.

Utilisant un modèle d'échange superficiel antérieurement développé, on propose de nouvelles constructions simples pour l'évaluation de l'aire du pic invariant, notamment dans le cas de phénomènes successifs rapprochés. On se ramène systématiquement à une aire rectangulaire.

D'origine empirique, la règle de proportionnalité de l' « aire du pic » à l'effet thermique semble confirmée par les diverses théories existantes (1). Encore faut-il pouvoir mesurer cette aire, que l'ont peut définir plus précisément comme celle comprise entre la courbe

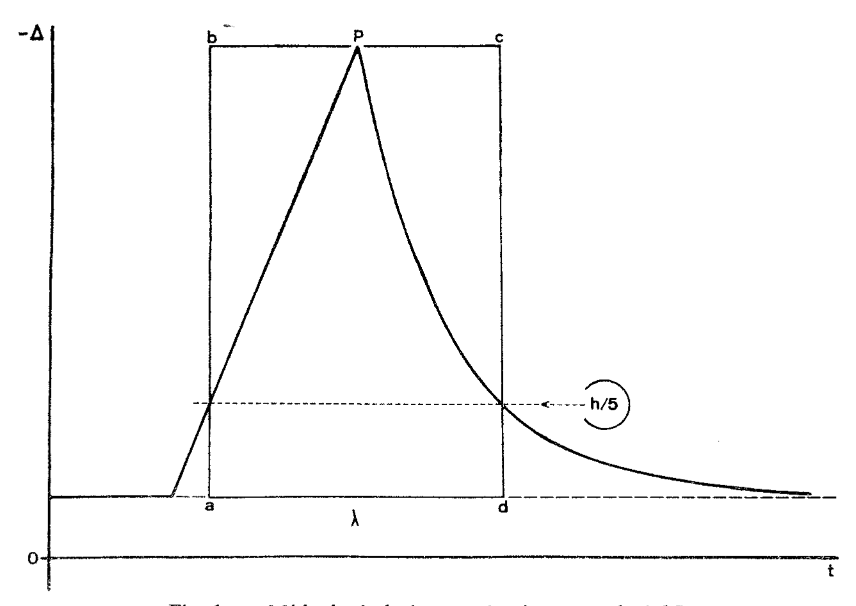


Fig. 1. — Méthode de la largeur de pic; rectangle 1,6 S.

différentielle et sa ligne de base. Dans ce qui suit, on montrera que l'on peut se ramener de plusieurs façons à une aire rectangulaire.

Nous avons proposé [(2) à (7)] une théorie d'échange superficiel dans laquelle l'appareil d'analyse thermique différentielle, réduit à un modèle simple, est caractérisé principalement par les constantes de temps θ_1 et θ_2 des cellules. On peut alors obtenir des

solutions complètes dans un certain nombre de cas, souvent inaccessibles aux théories propagatoires; ainsi le couplage entre cellules, dont on a pu montrer (5) qu'il changeait l'échelle des phénomènes sans les altérer pour l'essentiel.

Dans la pratique le résultat le plus utile est sans doute la description complète (3) du pic correspondant à un changement de phase invariant. Après une montée rectiligne, le retour exponentiel sur la ligne de base dépend (en l'absence du couplage) de la seule constante de temps θ_1 de la cellule laboratoire. Cette description est conforme à l'aspect expérimental des phénomènes.

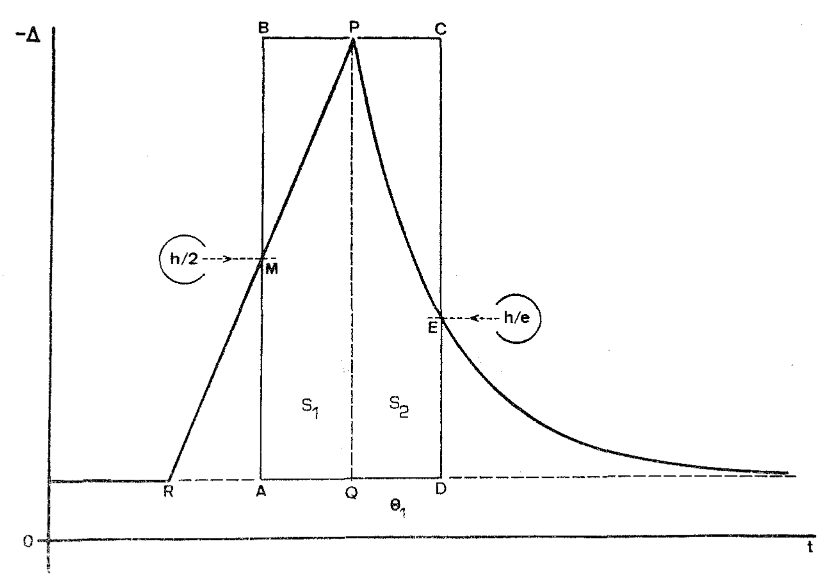


Fig. 2. — Rectangle S.

Cela se traduit par une formule donnant l'aire du pic comme somme des contributions respectives S_1 et S_2 des parties linéaire et exponentielle

$$\frac{\Delta H}{K_1} = S = \frac{a\tau^2}{2} + a\theta_1\tau \tag{1}$$

(K_1, coefficient d'échange de la cellule laboratoire; a, vitesse d'échauffement; τ, durée du palier d'invariance).

Nous avons démontré [(3), (6)] qu'il était possible de remplacer la mesure directe de l'aire, incommode et imprécise, par la mesure de deux longueurs : hauteur du pic h (rapportée à la ligne de base) et largeur de pic λ au cinquième de la hauteur (à 0,203 h exactement). On voit sur la figure 1 que cela revient à évaluer une aire rectangulaire : $abcd = h\lambda$ dont la valeur calculée est 1,6 S. Ce calcul a été confirmé par l'expérience [(6), (8), (9)]. Le procédé semble néanmoins encore peu utilisé des praticiens de l'analyse thermique, qui restent souvent fidèles aux mesures d'aire traditionnelles. Peut-être sont-ils déroutés par le rapport cinq, peu usuel dans les sciences exactes, donc empirique d'aspect malgré les justifications théoriques.

C'est pour cela, mais aussi en vue des développements qui vont suivre, que nous proposons la construction d'une autre aire rectangulaire (*fig.* 2) qui découle directement de la formule (1).

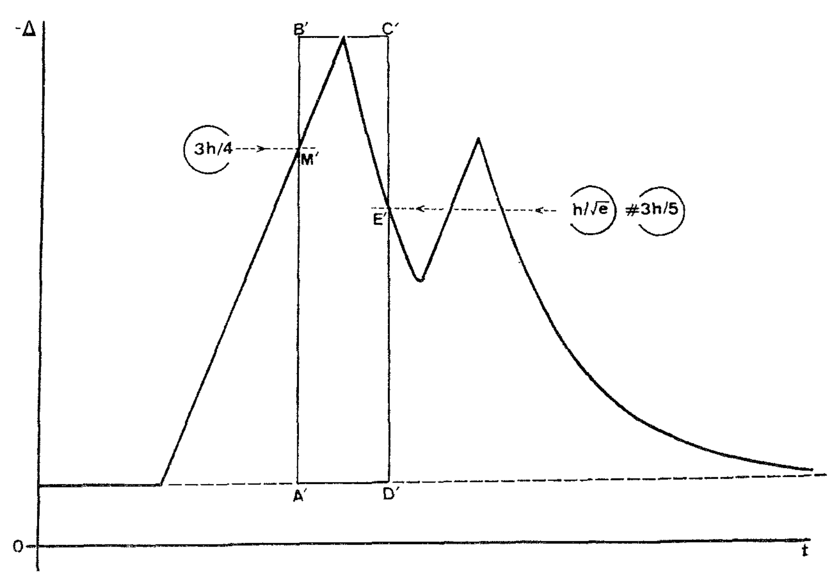


Fig. 3. — Rectangle S/2.

Soit M le point situé à mi-hauteur de la montée linéaire RP et E le point du retour exponentiel dont la cote rapportée à la ligne de base est h/e. L'aire rectangulaire ABCD de hauteur h construite sur les verticales des points M et E est égale à l'aire du pic. On a en effet

$$\mathrm{PQ} = h = a\tau \qquad \text{et} \qquad \mathrm{RQ} = \tau,$$

d'où

$$\mathrm{ABPQ} = \frac{a\tau^2}{2} = \mathrm{S}_1.$$

D'autre part, toujours d'après ([3]), l'équation du retour exponentiel est réduite à la ligne de base

$$\Delta_{\mathrm{R}} = h\,\mathrm{e}^{-(t-\tau)/\theta_1}.$$

Par suite, comme on a déjà en l'occasion ([4]) de le noter, $\mathrm{QD} = \theta_1$. L'aire PQDC est alors égale à l'aire délimitée par le retour exponentiel

$$\mathrm{PQDC} = a\tau\theta_1 = \mathrm{S}_2.$$

D'où

$$\mathrm{ABCD} = \mathrm{ABPQ} + \mathrm{PQDC} = \mathrm{S}_1 + \mathrm{S}_2 = \mathrm{S}.$$

La ligne PQ disparaissant, l'instant Q de fin de phénomène n'a pas à être déterminé. Cet instant est d'ailleurs mal défini, car les pics expérimentaux ne présentent pas toujours de point anguleux.

On a donc le choix entre la méthode de la largeur de pic (*fig.* 1) – la plus simple – et celle qui vient d'être exposée (*fig.* 2). Celle-ci (*rectangle* S) pourra être préférée lorsque la fin du pic est perturbée par un autre phénomène, car l'instant D précède l'instant *d*.

On peut même, en cas de pics rapprochés, utiliser le *rectangle* S/2 (*fig.* 3) construit sur les points M′ et E′ de cotes respectives $3\,h/4$ et $h/\sqrt{e}$ (sensiblement $3\,h/5$). On voit aisément dans ce cas que la base du rectangle est

$$A'D' = \frac{\tau}{4} + \frac{\theta_1}{2},$$

avec toujours

$$A'B' = h = a\tau.$$

D'où

$$A'B'C'D' = \frac{a\tau^2}{4} + \frac{a\theta_1\tau}{2} = \frac{S}{2}.$$

Le problème des pics rapprochés se pose souvent dans la pratique; la simplicité du modèle d'échange superficiel permet, pour la première fois à notre connaissance, d'y apporter une réponse quantitative.

Les méthodes que nous venons de développer sont susceptibles d'être transposées dans le cas, également important dans la pratique, du changement de ligne de base ([4]).

Ces résultats, apportant une notable simplification, seront évoqués dans une prochaine publication.

(*) Séance du 12 avril 1976.

([1]) ROLLET et BOUAZIZ, *L'Analyse thermique*, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
([2]) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1.
([3]) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 120.
([4]) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 265.
([5]) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1201.
([6]) KESSIS, *Thèse*, C.N.R.S., A.O. 3995, Paris, 1970.
([7]) KESSIS, *Journées Cal. An. Th.*, Rennes, 1974; *Rev. Gén. Therm. Fr.*, n° 164-165, 1975, p. 601.
([8]) HARMELIN, Communication personnelle (*Journées Cal. An. Th.*, Rennes, 1974).
([9]) FAYE, *Thèse de spécialité*, Paris VI, 1974.

O.P.E.,
Université Paris VII.
Tour 13,
2, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la détermination de l'équation d'état des liquides à partir de mesures du coefficient de pression thermique.* Note (*) de M. **Jean Dayantis**, présentée par M. Georges Champetier.

La présente Note constitue la suite d'une précédente Note, où nous avions examiné le problème de la détermination de l'équation d'état d'un liquide à partir de mesures du coefficient thermique de pression à volume constant $(\partial P/\partial T)_V$. Dans la précédente Note nous avions considéré que $(\partial P/\partial T)_V$ dépendait du volume seul, approximation valable si on se limite à des pressions ne dépassant pas environ 200 bar. Nous examinons maintenant le cas plus général où $(\partial P/\partial T)_V$ est fonction à la fois du volume et de la température et nous effectuons un développement en série de ce coefficient en fonction de la température, nous limitant à considérer le terme du premier ordre.

Dans une précédente Note (1) nous avions montré que si l'on suppose que le coefficient thermique de pression à volume constant $(\partial P/\partial T)_V$ dépend du volume seul, ou, si l'on préfère, que la condition

(1) $$(\partial^2 P/\partial T^2)_{V,\ V} = 0$$

est satisfaite, alors l'équation d'état d'un liquide quelconque peut s'écrire :

(2) $$P = \frac{RTB(V)}{V-b(V)} - P_i.$$

Dans cette expression P, V, T, R ont leur signification usuelle; P_i est la pression interne, b (V) et B (V) sont deux paramètres fonction du volume, le premier étant obtenu comme intersection de la tangente en un point d'abscisse V à la courbe $(\partial T/\partial P)_V$ en fonction de V avec l'axe des V et le second étant défini par $B(V) = 1/R\operatorname{tg}\theta$ où θ est l'angle formé par la tangente avec l'axe des V (voir *fig.* 1).

La relation (2), qui généralise un résultat antérieur de Haward (2) est nécessairement exacte puisque $B(V)/[v-b(V)]$ est par construction égal à $(\partial P/\partial T)_V/R$ et que si de plus on remplace dans (2) la pression interne par sa définition on obtient :

(3) $$P = T(\partial P/\partial T)_V - (\partial U/\partial V)_T,$$

qui est l'équation d'état « thermodynamique » d'une substance, de validité générale.

Ce qui par contre est moins évident, c'est la signification physique des deux paramètres b (V) et B (V). Une discussion approfondie de cette question sortirait du cadre de la présente Note. Remarquons toutefois que l'on a montré ailleurs (3) que si on s'approche du point critique, B (V) tend vers un et que de cette manière on récupère l'équation de Van der Waals usuelle valable pour les gaz non comprimés.

Nous voudrions maintenant examiner le domaine de validité de la condition (1) et montrer comment (2) est modifiée lorsque (1) ne peut plus être considérée une approximation valable. C'est en effet depuis longtemps que l'on sait, à partir de données expérimentales, que les isochores liquides sont sensiblement linéaires jusqu'à 100 ou 200 bar :

— Alder et coll. (4) ont montré que les isochores du tétrachlorure de carbone sont linéaires jusqu'à plus de 200 bar;

– J. S. Rowlinson, autorité dans le domaine de l'état liquide, dit textuellement [5] : « Les diagrammes P, T sont toujours proches d'une droite, même au point critique... »;

– les résultats expérimentaux relativement récents de Street et Staveley [6] pour le krypton liquide montrent que les valeurs de $(\partial P/\partial T)_V$ ne changent guère à volume donné entre 25 et 100 bar, même au voisinage des conditions critiques (*fig.* 1).

On peut conclure des indications qui précèdent qu'une équation du type (2) peut être considérée valable de 0 à 100 ou 200 bar, selon les liquides.

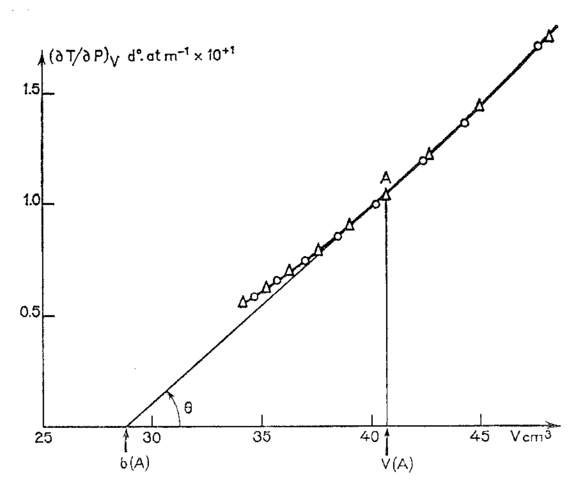


Fig. 1. – Diagramme de $(\partial T/\partial P)_V$ en fonction de V et construction de la tangente pour le krypton liquide. ○, points à 25 bar. △, points à 100 bar. Résultats expérimentaux de Street et Staveley [6]. Le domaine de pression considéré étant peu étendu, tous les points expérimentaux sont sur une même courbe.

Si maintenant on considère des domaines étendus de pression, il sera nécessaire de tenir compte de la dépendance de $(\partial P/\partial T)_V$ en fonction de la pression ou, ce qui revient au même, de la température. Cette dépendence est indiquée pour le krypton liquide sur la figure 2, tracée d'après les résultats expérimentaux de Street et Staveley [6]. Ces derniers auteurs constatent que pour le krypton liquide les isochores dans un diagramme de $(\partial P/\partial T)_V$ en fonction de T sont sensiblement linéaires, c'est-à-dire que l'on peut écrire :

$$(4) \qquad (\partial P/\partial T)_V^{(T)} = \partial P/\partial T)_V^{(T_0)} + (\partial^2 P/\partial T^2)_{V,V}(T-T_0) = (\partial P/\partial T)_V^{(T_0)} + w(V)(T-T_0).$$

Dans cette expression $(\partial P/\partial T)_V^{(T_0)}$ signifie que l'on prend $(\partial P/\partial T)_V$ le long de l'isotherme T_0, où T_0 est une température arbitraire de référence; w (V) est une fonction du volume seul, donnée par l'expérience. Si on intègre à volume donné la relation précédente, on obtient :

$$(5) \qquad P = T(\partial P/\partial T)_V^{(T_0)} + w(V)\left(\frac{T^2}{2} - TT_0\right) + g(V),$$

où g (V) est une fonction du volume seul. On peut encore remplacer $(\partial P/\partial T)_V^{(T_0)}$ par sa valeur en fonction de la construction tangentielle et on obtient ainsi :

$$(5') \qquad P = \frac{RTB(V, T_0)}{V - b(V, T_0)} + w(V)\left(\frac{T^2}{2} - TT_0\right) + g(V),$$

où b et B sont désormais fonction du volume et de la température. Calculons la pression interne. Compte tenu de (3) et (4) nous avons

$$(\partial^2 U/\partial V \partial T)_{T, V} = (\partial C_V/\partial V)_T = T(\partial^2 P/\partial T^2)_{V, V} = T . w(V) \tag{6}$$

et en intégrant par rapport à T à volume constant

$$(\partial U/\partial V)_T = w(V)\frac{T^2}{2} + h(V), \tag{7}$$

où h (V) est une fonction du volume seul. On voit que la pression interne est désormais fonction de la température également. Si on identifie g (V) à $-h$ (V) et que l'on

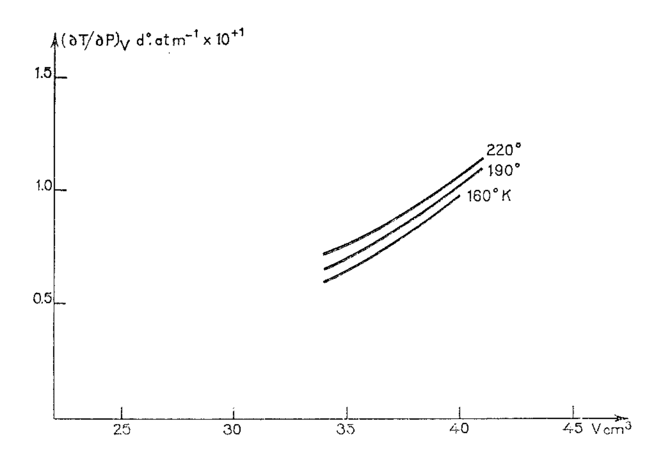


Fig. 2. — Isothermes dans un diagramme de $(\partial T/\partial P)_V$ en fonction de V, couvrant un domaine étendu de pression et montrant la dépendence du coefficient thermique de pression en fonction de la température. Sur l'isotherme de 220° K, la pression passe de 550 à 1700 bar lorsque le volume diminue de 41 à 34 ml. Les isobares présentent la même allure générale avec des pentes différentes. D'après les résultats expérimentaux de Street et Staveley ([6]).

reporte (7) dans (5), on obtient compte tenu de (4) l'équation d'état thermodynamique (3), ce qui montre la cohérence des relations (5) et (7). Par ailleurs, pour la chaleur spécifique à volume constant C_V on obtiendrait de même les deux relations suivantes, équivalentes du point de vue formel :

$$C_V(V, T) = C_V(0, T) + T\int_0^V w(V)\, dV, \tag{8}$$

$$C_V(V, T) = C_V(\infty, T) + T\int_\infty^V w(V)\, dV, \tag{8'}$$

où C_V (0, T) est la chaleur spécifique à volume nul et C_V (∞, T) celle à volume infini. La seconde de ces relations est à préférer, car on ne peut comprimer un liquide à volume nul, mais elle suppose que l'on part de l'état gazeux et que l'on atteint l'état liquide en traversant le domaine de coexistence.

Bien entendu, les relations (5) à (8) ne sont valables que si l'approximation définie par (4) est satisfaisante. Ceci peut ne pas être le cas pour d'autres liquides que le krypton, mais dans ce cas nous pensons qu'il sera toujours possible d'introduire des approximations adéquates, éventuellement d'ordre supérieur au premier et de développer la thermodynamique en conséquence. En résumé, nous pensons que l'approche phénoménologique préconisée ici et basée sur des mesures de $(\partial P/\partial T)_V$ peut rendre des services utiles pour la connaissance de l'état liquide.

(*) Séance du 12 avril 1976.

(1) J. Dayantis, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 939.
(2) R. N. Haward, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 828.
(3) J. Dayantis, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 127.
(4) B. J. Alder, F. W. Haycock, J. H. Hildebrand et H. Watts, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1060.
(5) J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths, Londres, 2e édition, chap. II.
(6) W. B. Street et L. A. K. Staveley, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 2495.

C.N.R.S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Sur des composés du chrome* (III) *et de l'anion trithiocarbonate.*

Note (*) de Mme **Anne-Marie Xuriguera**, présentée par M. Georges Champetier.

Le solide $[Cr(Ur)_6]_2(CS_3)_3$, Ur = urée, évolue spontanément à 20°C en donnant le complexe $[Cr(Ur)_6][Cr(CS_3)_3]$ avec libération d'urée.

Les deux combinaisons du chrome ont été isolées et caractérisées.

Le complexe anionique $[Cr(CS_3)_3]^{3-}$ a été caractérisé récemment dans le solide $M_3[Cr(CS_3)_3]$ avec $M = P(C_6H_5)_4$; $As(C_6H_5)_4$ [1]. Nous l'avons isolé sous la forme $[Cr(Ur)_6][Cr(CS_3)_3]$, Ur = $NH_2-C(=O)-NH_2$, et nous avons obtenu d'autre part le trithiocarbonate $[Cr(Ur)_6]_2(CS_3)_3$ qui présente un comportement singulier dans l'état solide.

Le sel $[Cr(Ur)_6]_2(CS_3)_3$, insoluble dans l'eau, est préparé sous azote, à froid dans l'eau dégazée, à partir d'un mélange en proportion convenable de trithiocarbonate de potassium et de chlorure de chrome-III-urée, ce dernier étant préparé par la méthode de Pfeiffer [2]. Le précipité gris-verdâtre obtenu est séché à l'éther et conservé à l'abri de l'air, de l'humidité, à 0°C. Les résultats de l'analyse chimique sont conformes à la formule proposée (trouvé %, C 15,1; H 4,15; S 25,0; Cr 8,98. Calculé %, C 15,68; H 4,18; S 25,08; Cr 9,05).

TABLEAU I

Bandes caractéristiques du groupement $Cr-(NH_2-C(=O)-NH_2)$

(A)	(B)	(C)	(D)
3 450 F	3 440 F	3 440 F	3 440 F
3 350 F	3 330 F	3 330 F	3 330 F
–	3 190 m	3 190 m	3 190 m
1 683 F	1 640 F	1 640 F	1 640 F
1 629 F	–	–	–
1 603 F	1 580 F	1 580 F	1 580 F
–	1 555 F	1 555 F	1 555 F
1 471 F	1 505 F	1 505 F	1 505 F
1 155 f	1 175 m	1 150 m	1 130 m
1 005 f	1 038 m	1 035 m	1 030 m
–	766 m	766 f	766 f
601 f	635 m	625 m	620 m
534 f	545 m	545 m	545 m
–	455 f	–	–

(A) : $NH_2-C(=O)-NH_2$; (B) : $[Cr](NH_2-C(=O)-NH_2)_6]Cl_3$; (C) : $[Cr(NH_2-C(=O)-NH_2)_6]_2(CS_3)_3$; (D) : $[Cr(NH_2-C(=O)-NH_2)_6][Cr(CS_3)_3]$.

Le complexe $[Cr(Ur)_6][Cr(CS_3)_3]$ s'obtient par réaction entre $[Cr(Ur)_6]Cl_3$ et $TMA_3[Cr(CS_3)_3]$ TMA = $[N(CH_3)_4]^+$ en solution aqueuse. Le précipité vert bronze obtenu se conserve sous vide sur P_2O_5 à température ordinaire. Les résultats de l'analyse chimique sont conformes à la formule proposée (trouvé %, C 13,3; H 3,01; S 35,9; Cr 13,8. Calculé %, C 13,7; H $3{,}04_5$; S 36,55; Cr 13,2).

La cristallinité des deux produits est moyenne. Les diagrammes Debye-Scherrer permettent de les distinguer.

Dans la gamme 4 000-400 cm^{-1}, les spectres infrarouges des deux composés présentent des bandes d'absorption caractéristiques du cation $[Cr(Ur)_6]^{3+}$ telles qu'elles ont été décrites pour $[Cr(Ur)_6]Cl_3$ ([3]). Notons que dans les complexes, le coordinat urée manifeste des bandes légèrement déplacées par rapport à celles de l'urée non complexée (tableau I).

Les bandes caractéristiques du groupement CS_3 permettent de distinguer le trithiocarbonate $[Cr(Ur)_6]_2(CS_3)_3$ du complexe $[Cr(Ur)_6][Cr(CS_3)_3]$.

En effet, le groupement CS_3^{2-} appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} de représentation irréductible $\Gamma = A'_1 + A''_2 + 2E'$ ([4]). Les vibrations fondamentales sont les suivantes :

ν_1 (A'_1) : 520 cm^{-1}; ν_s vibration de valence C–S symétrique.

ν_3 (E') : 905 cm^{-1}; ν_a vibration de valence C–S doublement dégénérée.

ν^4 (E') : 320 cm^{-1}; ν_a vibration de déformation de CS_3 dans le plan.

ν_2 (A''_2) : π CS_3; vibration de déformation hors du plan dans la région de ν_1.

L'anion CS_3^{2-} subit fréquemment un abaissement de symétrie par rapport au groupement CS_3^{2-} libre; il y a alors levée de dégénérescence avec dédoublement de la bande ν_3. Le tableau II regroupe quelques résultats.

TABLEAU II

	K_2CS_3	$PbCS_3$ hexagonal	$PbCS_3$ ([5]) orthorhombique	TMA_2CS_3 ([6])	$[As(C_6H_5)_4]_2CS_3$ ([7])	$[Cr(Ur)_6]_2(CS_3)_3$
ν_3 (cm^{-1})......	903 e	942 F	937 F	890 F	875 TF	910 F
	885 F	889 F	871 F	–	–	875 F
	878 e	–	–	–	–	–

Aussi longtemps que l'anion CS_3^{2-} n'est pas complexé, ce dédoublement, lorsqu'il est manifesté, reste de faible amplitude. C'est bien le cas du sel $[Cr(Ur)_6]_2(CS_3)_3$ qui donne un dédoublement de 35 cm^{-1}.

Notons aussi que par abaissement de symétrie de CS_3, la vibration ν_1 devient active en infrarouge, avec une intensité faible. Avec notre produit, la bande correspondante est masquée par les bandes de l'urée.

Dans les complexes avec le coordinar CS_3^{2-}, le dédoublement de la bande ν_3 est relativement plus prononcé. Nous trouvons pour $[Cr(Ur)_6][Cr(CS_3)_3]$ les absorptions à 990 et 875 cm^{-1} soit un dédoublement de 110 cm^{-1}, résultat qui confirme l'observation de Müller avec le complexe $[As(C_6H_5)_4]_3[Cr(CS_3)_3]$ ([1]).

Le sel gris $(CS_3)_3$ $[Cr(Ur)_6]_2$ n'est pas stable à 20°C. Le solide évolue lentement sans perte de poids en devenant vert. Dans le produit vert, l'analyse infrarouge décèle la présence de groupements CS_3 complexés.

Une thermogravimétrie sous vide, la montée de température étant de 15°/h, révèle un début de perte de poids vers 50°C et un palier à poids constant entre 90 et 110°C; or la perte de poids totale correspond à 6 moles d'urée par mole de sel mis en œuvre. Les analyses chimique, cristallographique et infrarouge montrent que le résidu de thermolyse est alors complexe $[Cr(Ur)_6][Cr(CS_3)_3]$.

Une thermolyse sous vide de l'urée pure, réalisée dans les mêmes conditions expérimentales, révèle un début de perte de poids vers 50°C et une décomposition totale sans résidu vers 100°C.

Tous ces résultats permettent d'écrire la réaction

$$[Cr(Ur)_6]_2(CS_3)_3 \xrightarrow{\Delta} [Cr(Ur)_6][Cr(CS_3)_3] + 6\,Ur.$$

A 20°C sous une atmosphère d'azote, il se forme à la longue un mélange d'urée et de complexe $Cr(CS_3)_3[Cr(Ur)_6]$, sous vide et vers 90°C par exemple, on recueille le complexe pur.

(*) Séance du 12 avril 1976.

(1) A. MÜLLER, P. CHRISTOPHLIEMK et I. TOSSIDIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401, 1973, p. 274.
(2) P. PFEIFFER, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 1927.
(3) R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, COLUMBA CURRAN et J. V. QUAGLIANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1575.
(4) GATTOW, KREBS et MÜLLER, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1532.
(5) PHILIPPOT, *Rev. Chim. Min.*, 6, 1969, p. 901.
(6) M. ROBINEAU, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1972.
(7) J. N. PONS, J. ROGER et M. STERN, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 763.

Laboratoire de Chimie II,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 54,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de synthèse des* [2 H] *benzofurannones*-3 *mono et polysubstituées et des benzo* [*b*] *furannes correspondants.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent une voie générale de synthèse de [2 H] benzofurannones-3 à partir d'acides O-carboxyméthylsalicyliques α-substitués ou non. La carbocyclisation de ces diacides conduit aux acétoxy-3 benzo [*b*] furannes substitués en 2 ou non, avec formation dans ce dernier cas, dans des conditions déterminées, des dérivés acétylés en 2 correspondants. Les acétoxy-3 dérivés sont facilement hydrolysés en les [2 H]-benzofurannones-3 correspondantes, dont la réduction suivie de déshydratation acidocatalysée conduit aux benzo [*b*] furannes attendus.

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des [2 H] benzofurannones-3 ([1]), celle de Higginbotham ([2]) modifiée récemment [([3]), ([4])] (cyclisation des acides phénoxy acétiques) apparaît peu applicable aux composés méthoxylés et iodés. Par contre celle de Schroeder ([5]), à partir des acides salicyliques est présentée comme la meilleure technique connue. Plus récemment une nouvelle méthode de synthèse des [2 H] benzofurannones-3 non substituées en 2 a été proposée à partir des salicylates d'éthyle *via* les β-cétosulfoxydes correspondants ([6]).

Nous avons déjà indiqué qu'une voie parallèle à la technique de Schroeder et plus générale pouvait être envisagée ([8]), selon le schéma suivant :

AcONa, AcOH, Ac_2O — Reflux 3-4 h
R = H, reflux 12 h, 25 % max. ; reflux 3-4 h, 0 à 2 %
HCl, EtOH — Reflux 1,5 h
$NaBH_4$, EtOH — 0° puis reflux 1 h
HCl, EtOH — Reflux 0,25 h
HCl, EtOH — reflux 1,5 h

R = alcoyle, cycloalcoyle, alcoxy, méthylthio, aryle, hétéroaryle et aralcoyle et halo, R_1 = alcoyle, alcoxy, méthylthio, etc. Dans la présente Note nous appliquons cette méthode à quelques cas, avec R = H et R = CH_3.

Ainsi à partir des acides méthyl-3, méthyl-4, méthoxy-4, méthoxy-5, méthylthio-5, fluoro-5 et iodo-5 salicyliques dont les esters éthyliques sont O-alcoylés au moyen des esters bromacétique et α-bromopropionique, nous obtenons, après hydrolyse, les acides O-carboxyméthylsalicyliques correspondants α-méthylés ou non (I *a* à I *m*). La carbocyclisation décarboxylative de ces diacides se fait par chauffage 3-4 h au reflux au moyen du mélange AcONa-AcOH-Ac_2O (pour 1 partie de diacide proportion 1-3-5), avec obtention des acétoxy-3 benzo [*b*] furannes (II *a* à II *m*) avec des rendements de 70 (R = H) à 85 % (R = CH_3) [certains de ces composés étant dotés de propriétés anti-inflammatoires ([7])]. Avec le mélange AcONa-Ac_2O le rendement en (II) n'est que de 30 à 40 % ([8]).

Si le temps de chauffage est prolongé jusqu'à 12-15 h, on obtient les composés II (R = H) en mélange avec les dérivés acétylés en 2 correspondants VI (*a*, *c*, *f* et *h*). Les dérivés fluorés I *j* et iodés I *l* ne supportent pas un chauffage prolongé; pour tous les diacides (II) un chauffage excédant 15 h conduit à une résinification importante. Les composés (VI)

sont facilement hydrolysés en les acétyl-2 hydroxy-3 benzo [*b*] furannes (VII) correspondants [9].

Le passage aux [2 H] benzofurannones-3 (III *a* à *m*) s'effectue avec des rendements d'environ 80 (R = H) à 90 % (R = CH_3). La réduction de ces oxo composés se fait dans tous les cas, avec un rendement quasi quantitatif, au moyen de $NaBH_4$-EtOH [10], la déshydratation acidocatalysée des dihydro-2.3 hydroxy-3 benzo [*b*] furannes (IV) obtenus (pour la plupart sous forme d'huiles visqueuses stables) conduit aux benzo [*b*] furannes (V *a* à *m*) correspondants avec 85 % de rendement pour R = H et 95 % pour R = CH_3. Une deuxième synthèse de (III *e*) a été réalisée (15 % de rendement) par cyclisation au moyen de l'APP de l'acide (méthoxy-3 phénoxy)-2 propionique (VIII) suivant les indications de Crombie [11] pour l'isomère-3.

Cette méthode aux acides salicyliques s'applique bien aux dérivés carboxylés O-hydroxylés des séries hétérocyclique et polyhétérocyclique [9].

I, II, III, IV et V	I	II, III, IV et V
(*a*) R = H	R_1 = Me-3	R_1 = Me-7
(*b*) R = Me	R_1 = Me-3	R_1 = Me-7
(*c*) R = H	R_1 = Me-4	R_1 = Me-6
(*d*) R = CH_3	R_1 = Me-4	R_1 = Me-6
(*e*) R = Me	R_1 = MeO-4	R_1 = MeO-6
(*f*) R = H	R_1 = MeO-5	R_1 = MeO-5
(*g*) R = Me	R_1 = MeO-5	R_1 = MeO-5
(*h*) R = H	R_1 = MeS-5,	R_1 = MeS-5
(*i*) R = CH_3	R_1 = MeS-5	R_1 = MeS-5
(*j*) R = R = H	R_1 = F-5	R_1 = F-5
(*k*) R = CH_3	R_1 = F-5	R_1 = F-5
(*l*) R = H	R_1 = I-5	R_1 = I-5
(*m*) R = CH_3	R_1 = I-5	R_1 = I-5

VI, VII :
(*a*) R_1 = Me-7
(*c*) R_1 = Me-6
(*f*) R_1 = MeO-5
(*h*) R_1 = MeS-5

Description des composés obtenus, dont la structure a été établie par analyse centésimale et spectrographique ultraviolette, infrarouge et de RMN.

La plupart des composés cristallisés se présentent sous forme de paillettes ou d'aiguilles incolores et les liquides sous forme de liquides mobiles réfringents ou d'huiles peu colorées plus ou moins visqueuses. Abréviations : *a*, alcool; *aa*, alcool absolu; *b*, benzène; *e*, éther de pétrole; TFN, trinitro-2.4.7 fluorénone; Ac, CH_3CO; Et, éthyle et Me, méthyle. Les acides salicyliques utilisés sont disponibles dans le commerce sauf l'acide méthoxy-4 ($C_8H_8O_4$) F 159°, (eau) [F 154° [12]], ester éthylique $C_{10}H_{12}O_4$, $É_{17}$ 144°, $n_D^{20°}$ 1,5404.

(I *a*) $C_{10}H_{10}O_5$, F 207° (MeOH); diester éthylique $C_{14}H_{18}O_5$, $É_{15}$ 187°, F 43 (*be*). (I *b*) $C_{11}H_{12}O_5$, F 124,5° (*be*); diester éthylique $C_{15}H_2O_5$, $É_{17}$ 197°, $n_D^{20°}$ 1,5627· (I *c*) $C_{10}H_{10}O_5$, F 114° (MeOH). (I *d*) $C_{11}H_{12}O_5$, F 156,5° (MeOH); diester éthylique $C_{15}H_{20}O_5$, $É_{15}$ 190°, $É_{11}$ 181°, $n_D^{20°}$ 1,5066. (I *e*) $C_{11}H_{12}O_6$, F 172,5° (MeOH aq); diester éthylique $C_{15}H_{20}O_6$, $É_{20}$ 210°, $n_D^{20°}$ 1,5178. (I *f*) $C_{10}H_{10}O_6$, F 180° (MeOH); diester éthylique $C_{14}H_{18}O_6$, $d_4^{20°}$ 1,196, $n_D^{20°}$ 1,5210. (I *g*) $C_{11}H_{12}O_6$, F 144,5° (MeOH); diester éthylique $C_{15}H_{20}O_6$, $É_{11}$ 200, 5°, $n_D^{20°}$ 1,5060. (I *h*) $C_{10}H_{10}O_5S$, F 170° (MeOH aq); diester éthylique $C_{14}H_{18}O_5S$, $É_{2,5}$ 201,5°, $n_D^{20°}$ 1,5486. (I *i*) $C_{11}H_{12}O_5S$, F 137,5° (MeOH); diester éthylique $C_{15}H_{20}O_5S$, $É_{2,5}$ 209°, $n_D^{20°}$ 1,5363. (I *j*) $C_9H_7O_5F$, F 160° (eau); diester éthylique $C_{13}H_{15}O_5F$, $É_{17}$ 185°, $n_D^{20°}$ 1,4963. (I *k*) $C_{10}H_9O_5F$, F 117° (eau); diester éthylique $C_{14}H_{17}O_5F$, $É_{17}$ 190°, $n_D^{20°}$ 1,4889. (I *l*) $C_9H_7O_5I$, F 221° (MeOH aq); diester éthylique $C_{13}H_{15}O_5I$, $É_{17}$ 218,5-219°, F 78,5° (*be*) [F 73-75 ([5])]. (I *m*) $C_{10}H_9O_5I$, F 108° (MeOH); diester éthylique $C_{14}H_{17}O_5I$, $É_{17}$ 222°, $n_D^{20°}$ 1,5514.

(II *a*) $C_{11}H_{10}O_3$, $É_{12,5}$ 132°, $É_{16}$ 143,5°, F 35° (*be*). (II *b*) $C_{12}H_{12}O_3$, $É_{14}$ 144°, $n_D^{20°}$ 1,5407. (II *c*) $C_{11}H_{10}O_3$, $É_{17}$ 163,5°, $n_D^{20°}$ 1,5468 (surfusion), F 38° (MeOH aq). (II *d*) $C_{12}H_{12}O$, $É_{15}$ 159,5°, $n_D^{20°}$ 1,5412. (II *e*) $C_{12}H_{12}O_4$, $É_{11}$ 167°, $n_D^{20°}$ 1,5466 (surfusion), F 63,5° (MeOH). (II *f*) $C_{11}H_{10}O_4$, $É_4$ 154°, $É_{13}$ 175°, $n_D^{20°}$ 1,5475. (II *h*) $C_{11}H_{10}O_3S$, $É_{17}$ 203,5°, $n_D^{20°}$ 1,5903. (II *i*) $C_{12}H_{22}O_3S$, $É_4$ 176°, $n_D^{20°}$ 1,5834. (II *j*) $C_{10}H_7O_3F$, $É_{14}$ 144°, F 47° (MeOH aq). (II *k*) $C_{11}H_9O_3F$, $É_{17}$ 147,5°, F 50° (MeOH). (II *l*) $C_{10}H_7O_3I$, $É_{10}$ 175,5°, F 48° (MeOH aq). (II *m*) $C_{11}H_9O_3I$, $É_{17}$ 184°, $n_D^{20°}$ 1,6077.

(III *a*) Méthyl-7-[2 H] benzofurannone-3, $C_9H_8O_2$, $É_{11}$ 125°, F 89° (MeOH aq). (III *b*) $C_{10}H_{10}O_2$, $É_{15}$ 134°, $n_D^{20°}$ 1,5597 (surfusion), F 32° (MeOH). (III *c*) Méthyl-6 [2 H]-benzofurannone-3, $C_9H_8O_2$, $É_{17}$ 134°, $É_{11}$ 125°, F 82° (MeOH aq) [F 85° ([4])]. (III *d*) $C_{10}H_{10}O_2$, $É_{15}$ 139°, F 59° (MeOH aq). (III *e*) $C_{10}H_{10}O_3$, $É_2$ 150°, F 67° (MeOH aq). (III *f*) Méthoxy-6-[2 H]-benzofurannone-3, $C_9H_8O_3$, F 93° (*a*). (III *g*) $C_{10}H_{10}O_3$, $É_{15}$ 139°, F 36° (MeOH). (III *h*) Méthylthio-5-[2 H] benzofurannone-3, $C_9H_8O_2S$, $É_{2,3}$ 151,5°, F 89° (MeOH). (III *i*) $C_{10}H_{10}O_2S$, $É_{2,3}$ 156,5°, $É_{17}$ 181°, F 65° (MeOH). (III *j*) Fluoro-5-[2 H] benzofurannone-3, $C_{10}H_7O_3F$, $É_{12}$ 117°, F 107° (MeOH aq). (III *k*) $C_9H_7O_2F$, $É_{11}$ 113°, F 59° (MeOH). (III *l*) Iodo-5-[2 H] benzofurannone-3, $C_8H_5O_2I$, $É_{11}$ 175,5°, F 134° (MeOH) [F 131° ([5])]. (III *m*) $C_9H_7O_2I$, $É_{11}$ 163°, F 79° (MeOH).

(IV *b*) $C_{10}H_{10}O_2$, F 79° (*be*). (IV *c*) $C_9H_{10}O_2$, F 85° (*be*). (IV *d*) $C_{10}H_{12}O_2$, F 47° (*be*). (IV *j*) C_8H_7OF, F 48° (*be*). (IV *e*) $C_8H_7O_2I$, F 79° (MeOH aq). (IV *m*) $C_9H_9O_2I$, F 71° (*be*).

(V *a*) C_9H_8O, $É_{14}$ 79°, $n_D^{20°}$ 1,5584 [$n_D^{26°}$ 1,559 ([3])]; picrate $C_{15}H_{11}O_8N_3$, paillettes jaune d'or (*aa*), F 104,5°; TNF $C_{22}H_{13}O_8N_3$, paillettes jaune d'or (*aa*), F_{inst} 173°. (V *b*) $C_{10}H_{10}O$, $É_{14}$ 88,5°, $n_D^{20°}$ 1,5553 [$É_3$ 72°, $n_D^{20°}$ 1,5540 ([13])]. (V *c*) C_9H_8O, $É_{15}$ 83,5°, $n_D^{20°}$ 1,5579 [$É_{23}$ 88°, $n_D^{26°}$ 1,5562 ([3])]. (V *d*) $C_{10}H_{10}O$, $É_{16}$ 97,5°, $n_D^{20°}$ 1,5547. (V *e*) $C_{10}H_{10}O_2$, $É_{12}$ 122°, $n_D^{20°}$ 1,5607; picrate $C_{18}H_{13}O_9N_3$, paillettes orangées (*aa*), F 63° [récemment ([15]) il a été indiqué qu'il n'était pas possible de trouver une synthèse « rentable » pour préparer (V *e*)]. (V *f*) $C_9H_8O_2$, $É_{17}$ 117°, F 32,5° (MeOH aq), picrate $C_{15}H_{11}O_9N_3$, paillettes jaune d'or (*aa*) F 71,5°; TNF $C_{22}H_{13}O_9N_3$, paillettes orangées (*aa*), F 124,5°. (V *g*) $C_{10}H_{10}O_2$, $É_{15}$ 121,5°, $n_D^{20°}$ 1,5658. (V *h*) C_9H_8OS, $É_{16}$ 139,5°, $n_D^{20°}$ 1,6190. (V *i*) $C_{10}H_{10}OS$, $É_{11}$ 137,5°, $n_D^{20°}$ 1,6091. (V *j*) C_8H_5OF, $É_{11}$ 55°, $n_D^{20°}$ 1,5367. (V *k*) C_9H_7OF, $É_{11}$ 75°, $n_D^{20°}$ 1,5346. (V *l*) C_8H_5OI, $É_{16}$ 138,5°, $n_D^{20°}$ 1,6529. (V *m*) C_9H_7OI, $É_{11}$ 138°, $n_D^{20°}$ 1,6332.

(VI *a*) $C_{13}H_{12}O_4$, $É_{18}$ 188,5°, F 91° (MeOH aq). (VI *c*) $C_{13}H_{12}O_4$, $É_{11}$ 186°, F 99° (MeOH). (VI *f*) $C_{13}H_{12}O_5$, E_{12} 203°, F 111° (MeOH). (VI *h*) $C_{13}H_{12}O_4S$, $É_{2,4}$ 195°, F 77° (MeOH).

(VIII) $C_{10}H_{12}O_4$, F 94° (*be*); amide $C_{10}H_{12}O_3N$, F 101° (*be*),

(*) Séance du 22 mars 1976.

(1) A. Mustafa, *Heterocyclic Compounds*, XXIX : *Benzofurans*, 1974, p. 210-220, Wiley Intersciences.
(2) L. Higginbotham et H. Stefen, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 1534.
(3) J. A. Elvidge et R. G. Foster, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 981.
(4) M. H. Palmer et N. M. Scollick, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, p. 2833.
(5) O. C. Schroeder, P. O. Corcoran, C. A. Holden et M. C. Mulligan, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 586.
(6) D. T. Connor et M. v. Strandtmann, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 1594; D. R. Amick, *J. Heterocycl. Chem.*, 12, 1975, p. 1051.
(7) W. Logemann, C. Cavagna et G. Tosolini, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1680.
(8) P. Cagniant et D. Cagniant, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 18, 1975, p. 338 à 481, réf. 683, p. 434, Academic Press; L. Perrin, *Thèse de IIIe cycle*, Metz, septembre 1973.
(9) P. Cagniant et G. Kirsch, Recherches en cours.
(10) Y. Kawase et S. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1624.
(11) L. Crombie, P. W. Freeman et D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 1973, p. 1277.
(12) F. Tiemann et A. Parrisins, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 13, 1880, p. 2354.
(13) V. I. Pansevich-Kolyada et Z. B. Idel'chik, *Zh. Obshch. Khim.*, 24, 1954, p. 807; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 8183.
(14) V. I. Pansevich-Kolyada et Z. B. Idel'chik, *Zh. Obshch. Khim.*, 25, 1955, p. 2215; *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 9370.
(15) R. Royer, P. Demerseman, J. F. Rossignol et A. Cheutin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2073.

Université de Metz,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention inattendue du triméthyl-*4.6.7 *benzo* (*b*) *furanne dicarboxylate-*2.3 *de méthyle à partir de mésitylène et de dioxosuccinate de méthyle.* Note (*) de MM. **Nguyen Dinh An** et **Ernest Cerutti**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure du dérivé benzofurannique formé a été établie par spectroscopie de RMN et par une méthode de synthèse non ambiguë.

Le tétrahydroxysuccinate de méthyle $H_3COCO-C(OH)_2-C(OH)_2-CO_2CH_3$, plus communément appelé dioxosuccinate de méthyle dihydraté, réagit aisément avec la plupart des hydrocarbures aromatiques et des éthers phénoliques pour donner principalement deux types de composés [(1), (2), (3)]. Suivant la nature du dérivé aromatique mis en œuvre, on obtient :

— soit uniquement des composés résultant de la condensation d'une molécule de dioxosuccinate de méthyle avec deux molécules d'hydrocarbure ou d'éther phénolique, à savoir les esters diaryl-2.2 oxo-3 succiniques **1**.

— soit uniquement des composés d'addition entre une molécule de dioxosuccinate de méthyle et une molécule d'hydrocarbure, à savoir les esters aryl-2 hydroxy-2 oxo-3 succiniques **2**.

Ar, Ar, CO_2CH_3, $CO-CO_2CH_3$ sur C : **1**

Ar', HO, CO_2CH_3, $CO-CO_2CH_3$ sur C : **2**

Nous avons toutefois signalé dès 1968 que par condensation avec le dioxosuccinate de méthyle dihydraté, le mésitylène (1) conduit à deux composés différents :

— l'un sous forme de fines aiguilles F_i 98,5° dont la structure s'est révélée être celle du (triméthyl-2.4.6 phényl)-2 hydroxy-2 oxo-3 succinate de méthyle, composé de type **2**, que nous appellerons **2** *a*.

— l'autre sous forme de paillettes brillantes F_i 129,5° répondant à la formule brute $C_{15}H_{16}O_5$ et que nous appellerons **3**. C'est la détermination de la structure de ce produit **3** qui fait l'objet de la présente Note.

La condensation s'effectue en présence d'acide sulfurique concentré aux environs de 10°C sous agitation énergique. Les deux produits se forment toujours simultanément. Avec une durée de réaction de l'ordre de deux heures, on obtient 30 % de produit **2** *a* et 30 % de produit **3**. Si l'on augmente la durée de condensation, le rendement en produit de type **2** diminue alors que celui de **3** augmente. Ainsi, la condensation du mésitylène avec le dioxosuccinate de méthyle poursuivie durant quatre heures ne donne pratiquement plus que du composé **3**. La séparation des deux produits s'effectue par cristallisation fractionnée dans le méthanol : le produit **3** y est en effet beaucoup moins soluble que le produit **2** *a*.

En considérant les formules brutes des produits **2** *a* et **3**, on constate que le passage de l'un à l'autre a lieu avec perte d'une molécule d'eau :

$$2a \quad H_3C\text{-}C_6H_2(CH_3)_2\text{-}C(OH)(CO_2CH_3)(CO\text{-}CO_2CH_3) \longrightarrow \underset{3}{C_{15}H_{16}O_5} + H_2O$$

Par ailleurs, cette déshydratation de **2** *a* en **3** peut également s'effectuer soit par agitation prolongée de **2** *a* dans l'acide sulfurique à 10°C, soit par chauffage à reflux dans le chlorure d'acétyle ou dans l'anhydride acétique.

Le spectre de RMN protonique de **3** est d'une simplicité étonnante; on observe trois types de signaux :

– un singulet à $6{,}65.10^{-6}$ attribuable à un proton aromatique;

– un groupe de deux signaux à 3,90 et $3{,}83.10^{-6}$ attribuables aux deux groupements méthoxyle;

– deux signaux à 2,28 et $2{,}20.10^{-6}$ attribuables aux trois groupements méthyle du cycle aromatique.

Les spectres de RMN du ^{13}C (entièrement découplé et non découplé) révèlent la présence de sept carbones quaternaires en plus des deux carbonyles (δ : 154, 141, 136, 128, 121, 121 et 117.10^{-6}). Ces données spectroscopiques nous permettent de suggérer deux structures isomères : celles des triméthyl-4.5.7 et triméthyl-4.6.7 benzo (*b*) furanne dicarboxylates-2.3 de méthyle : formules (A) et (B) :

(A) (B) **3**

L'étude approfondie du spectre de RMN ^{13}C du composé **3** nous a permis de lui attribuer la formule (B) : celle du triméthyl-4.6.7 benzo (*b*) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle. En effet, le faible déplacement chimique ($11{,}3.10^{-6}$) du méthyle porté par le carbone n° 7 suggère la présence d'un groupement méthyle en position 6. N. Platzer, dans l'étude des influences de substituants méthyle du squelette benzofurannique a fait la même constation pour le méthyle 7 du tétraméthyl-2.3.6.7 benzofuranne ([4]). (En l'absence de l'interaction 6-7, le méthyle 7 donnerait un signal vers $14{,}5.10^{-6}$.)

Pour lever toute ambiguïté sur la structure de **3**, nous nous sommes proposé d'en réaliser la synthèse en condensant, selon H. Von Pechmann ([5]), B. B. Dey ([6]) et G. W. Holton et coll. ([7]), le triméthyl-2.3.5 phénol avec le chloro-2 oxo-3 succinate d'éthyle dans l'éthanol absolu saturé de chlorure d'hydrogène. La chloro-3 coumarine carboxylate-4 d'éthyle obtenue **4** F_i 107° est traitée ensuite par la potasse méthanolique. Il y a ouverture de la lactone selon le schéma réactionnel proposé par Perkin ([8]), puis on cyclise le sel

TABLEAU

	F_f (°C)	ν (C=O) (cm^{-1})	ν (OH) (cm^{-1})	RMN protonique δ (CH) (10^{-6})	δ (OH) (10^{-6})	δ (OCH_3) (10^{-6})	δ (CH_3) (10^{-6})
(2a)	98,5	1 740 1 755	3 450	6,70	6,53	3,76 3,63	2,33 2,18
(4)	107	1 730 –	–	6,90	–	–	2,36 2,33
(3)	129,5	1 715 1 740	–	6,65	–	3,90 3,83	2,28 2,20

RMN ^{13}C du composé **3** (δ en 10^{-6})

δ (C=O)	δ C_{7a}	δ C_2	δ C_6	δ C_4	δ C_5	δ C_3	δ C_{3a}	δ C_7	δ OCH_3	δ CH_3 (6)	δ CH_3 (4)	δ CH_3 (7)
165,2	154	141	136,9 ou	136,9 ou	127,7	121,6	121,6	117,9	52,7	19,1	17,9	11
159,1	–	–	128,9	128,9	–	–	–	–	52	–	–	–

Appareils utilisés : infrarouge : « Beckman » IR 9. RMN ^{1}H : « Varian » T 60 (solvant : $CDCl_3$, référence interne : TMS). RMN^{13}C : « Varian » XL 100 (solvant : $CDCl_3$,référence interne : TMS).

de potassium **5** par l'acide chlorhydrique pour passer à l'acide triméthyl-4.6.7 benzo (*b*) furanne dicarboxylique-2.3 **6** F_i 252°C.

L'estérification de l'acide triméthyl-4.6.7 benzo (*b*) furanne dicarboxylique-2.3 **6** par le diazométhane donne bien un composé identique à **3**. Par ailleurs, la saponification de **3** au moyen de potasse méthanolique conduit bien après acidification à l'acide triméthyl-4.6.7 benzo (*b*) furanne dicarboxylique-2.3.

Nous avons réuni dans le tableau quelques caractéristiques physico-chimiques des composés ainsi préparés.

La formation de ce dérivé benzofurannique par déshydratation du composé **2** *a* est pour le moins inattendue. Le mécanisme de cette réaction n'a pas encore été élucidé : il impliquerait vraisemblablement la migration d'un groupement méthyle en position ortho et une attaque nucléophile du cycle aromatique par l'oxygène du groupement carbonyle.

M. J. Belleney a participé à la synthèse du triméthyl-4.6.7 benzo (*b*) furanne dicarboxylate-2.3 de méthyle réalisée dans le cadre de son stage de D.E.A. de Chimie structurale.

Les spectres de RMN ^{13}C ont été réalisés au Laboratoire de Chimie organique structurale de l'Université de Paris VI par Mme N. Platzer.

(*) Séance du 29 mars 1976.

(1) Nguyen Dinh An et E. Cerutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 500.
(2) Nguyen Dinh An, *Thèse Sciences Physiques*, Besançon, 1974.
(3) Nguyen Dinh An et E. Cerutti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 589.
(4) N. Platzer, J. J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 905-912.
(5) H. Von Pechmann, *Chem. Ber.*, 34, 1901, p. 356.
(6) B. B. Dey, *J. Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 1606.
(7) G. W. Holton, G. Parker et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2049.
(8) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 8, 1970, p. 368; *Ibid.*, 9, 1871, p. 37 et *Zeit. Chem.*, 1871, p. 178.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences et Techniques,
La Bouloie,
route de Gray,
25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nucléosides de l'ellipticine.* Note (*) de MM. **Michel Bessodes, Nguyen Dat-Xuong** et **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les synthèses des nucléosides du D-xylopyrannose avec l'ellipticine et l'acétoxy-9 ellipticine sont décrites. Les conditions de purification des deux nucléosides rapportés sont précisées.

De nombreux travaux (1) ont mis en évidence les propriétés biologiques et pharmacologiques que possèdent certains dérivés de l'ellipticine synthétisés ces dernières années (2). D'autre part on connaît l'importance des antibiotiques nucléosidiques notamment de ceux qui agissent sur la croissance cellulaire (3).

Me
R
N
N
H
Me
NaH
DMF
Me
R
N
N
Na
Me
I, R=H
II, R=OAc
O
OAc
AcO
Cl
OAc
Me
R
N
N
Me
III, R=H
IV, R=OAc
O
OAc
AcO
OAc

Nous rapportons dans cette Note la synthèse des premiers nucléosides de l'ellipticine (I) et de l'acétoxy-9-ellipticine (II), la partie glucidique étant le D-xylose.

Les méthodes de condensation classiques utilisées pour la synthèse de nucléosides ayant échoué, nous avons appliqué à l'ellipticine et à son dérivé acétylé en 9, un processus dérivé de celui de la N-alkylation des indoles (4), l'halogénure d'alkyle ayant été remplacé par l'halogéno-acétosucre. Les acétochlorosucres ont donné, dans tous les cas examinés, de meilleurs résultats que leurs analogues bromés.

Cependant, la présence d'un groupement donneur d'électrons sur le carbone-9 de l'ellipticine rend extrêmement difficile cette réaction. C'est ainsi que toutes les tentatives pour préparer des nucléosides à partir de la méthoxy-9 et de l'hydroxy-9 ellipticine se sont révélées infructueuses. Si il n'est pas exclu que la molécule se forme au cours de la réaction, celle-ci est instable en raison de la densité électronique sur l'azote indolique

due à l'effet mésomère des électrons libres de l'oxygène en 9 à travers le système aromatique de la molécule.

Nous avons donc utilisé l'acétoxy-9 ellipticine (II) dont on pouvait prévoir que la présence de l'acétyle en 9 annulerait en partie l'effet mésomère.

Les résultats alors ont été satisfaisants ainsi que ceux obtenus à partir de l'ellipticine base. Dans tous les cas une purification délicate des produits obtenus après la condensation a été nécessaire pour arriver aux composés (III) et (IV), analytiquement et spectrographiquement purs.

Pour 1 mmole d'ellipticine (ou de l'acétoxy-9-ellipticine) dissoute dans 20 ml de DMF, on ajoute 1,5 équivalent d'hydrure de sodium et on laisse la suspension sous agitation pendant 5 h. On ajoute alors 1 équivalent d'acétochlorosucre et on laisse le mélange à la température ambiante pendant 48 h. Le résidu obtenu après évaporation des solvants est repris dans l'acétate d'éthyle et lavé à l'eau plusieurs fois. La phase organique est alors évaporée et l'huile obtenue pour chaque cas étudié est soumise aux purifications chromatographiques ci-dessous décrites.

A. (Tri-O-acétyl-β-D-xylopyrannosyl)-6-ellipticine (III). — Une chromatographie préparative sur plaque de silicagel a été utilisée, le système éluant étant le mélange chloroforme/acétone (85/25). La cristallisation a eu lieu dans un mélange éther/cyclohexane. R_f ($CHCl_3$/acétone (85/15)) = 0,5; F 125°; $[\alpha]_D^{20} = -20$ ($c = 0,1$, MeOH); λ_{264} ($\varepsilon = 21\,700$), λ_{327} ($\varepsilon = 14\,700$); RMN ($CDCl_3$), δ 5,9 $H_{1'}$ ($J_{1',2'} = 8$ Hz).

B. Acétoxy-9 (tri-O-acetyl-β-D-xylopyrannosyl) 6-ellipticine (IV). — Deux purifications successives ont été nécessaires dans ce cas. Une chromatographie descendante sur colonne de silicagel, l'éluant étant l'acétate d'éthyle suivie d'une chromatographie ascendante sur colonne de « Sephadex » LH 20 avec le méthanol comme éluant. R_f ($CHCl_3$/acétone (85/15)) = 0,7; F 126°; $[\alpha]_D^{20} = -25$ ($c = 0,1$, MeOH); λ_{266} ($\varepsilon = 26\,000$), λ_{332} ($\varepsilon = 18\,500$); RMN ($CDCl_3$) δ 5,7 $H_{1'}$ ($J_{1',2'} = 8$ Hz).

De nouvelles structures nucléosidiques des ellipticines obtenues à partir d'autres sucres, aussi bien de pentoses que d'hexoses, actuellement en cours de purification, seront prochainement décrites.

(*) Séance du 5 avril 1976.

(1) J. Le Men, M. Hayat, G. Mathé, J. C. Guyon, E. Chenu, M. Humblot et Y. Masson, *Rev. Eur. Etud. Clin. Biol.*, 15, 1970, p. 534; J. B. Le Pecq, Ch. Gosse. Nguyen Dat-Xuong et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 277, série D, 1973, p. 2289; J. B. Le Pecq, M. Le Bret, Ch. Gosse, C. Paoletti, O. Chalvet et Nguyen Dat-Xuong, in *Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*. VII. *Molecular and Quantum Pharmacology*, Ed. Bergman et B. Pullman, D. Reidel Publ. Dordrecht Hollande, 1974, p. 501-521; J. B. Le Pecq, Nguyen Dat-Xuong, Ch. gosse, et C. Paoletti, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, U.S.A., 71, 1974, p. 5078-5082.

(2) L. K. Dalton, S. Demera, B. C. Elmes, J. W. Loder, J. M. Swan et T. Teitei, *Aust. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2715; Nguyen Dat-Xuong, M. T. Adeline, P. Lecointe et M. M. Janot, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 623.

(3) R. J. Suhadolnik, *Nucleoside Antibiotics*, Wiley-Interscience, 1970; K. Antonakis et J. Herscovici, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1974, p. 979; K. Antonakis, *Chimia*, 29, 1975, p. 59 et ref. citées.

(4) G. M. Rubottom et J. C. Chabala, *Synthesis*, 1972, p. 566.

M. B. et K. A. :
Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer du C.N.R.S.,
94800 *Villejuif;*

N. D.-X. :
Institut de Chimie des Substances naturelles du C.N.R.S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Obtention de méthyl-*1 *azacycloalcènes-*4 *à partir des chlorures de diméthyl-*1.1 *vinyl-*2 *pipéridinium et pyrrolidinium.* Note (*) de M. **Bruno Hasiak**, présentée par M. Henri Normant.

A partir du chlorure de diméthyl-1.1 vinyl-2 pipéridinium par transposition de Sommelet-Hauser en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide, nous avons obtenu le méthyl-1 azacyclononène-4 avec un rendement de 94 %. Dans les mêmes conditions le chlorure de diméthyl-1.1 vinyl-2 pyrrolidinium ne donne que 35 % de méthyl-1 azacyclooctène-4.

Il a été montré que les iodures de diméthyl-1.1 phényl-2 pipéridinium et pyrrolidinium conduisaient à des agrandissements de cycle lorsqu'ils étaient soumis à l'action de l'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide à −34° [(1), (2)].

Une publication récente relative à la transposition d'un ylure issu du vinyl-2 tétrahydrothiophène (3) nous incite à présenter nos résultats concernant la transposition de Sommelet-Hauser des chlorures de diméthyl-1.1 vinyl-2 pipéridinium I et pyrrolidinium IL

Le chlorure I obtenu précédemment (4), en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide se transpose presque quantitativement en méthyl-1 azacyclononène-4 III. Par contre la transposition du chlorure II est moins sélective; en effet à côté du méthyl-1 azacylooctène-4 IV obtenu avec un rendement d'environ 35 %, on trouve 15 % d'une amine bicyclique dont la structure n'est pas encore complètement élucidée, et des composés de hauts points d'ébullition.

$(CH_2)_n$—CH—CH=CH_2 / CH_2—$\overset{+}{N}(CH_3)_2$ Cl^- $\xrightarrow{NaNH_2}$ $(CH_2)_n$—CH—CH=CH_2 / CH_2—$\overset{+}{N}(CH_3)(\overset{\ominus}{C}H_2)$

I : n = 3
II : n = 2

$\longrightarrow$ $(CH_2)_n$—CH=CH—CH_2 / CH_2—N(CH_3)—CH_2

III : n = 3 94 %
IV : n = 2 35 %

Les conditions opératoires sont celles indiquées par Lednicer et Hauser (1). Le méthyl-1 azacyclononène-4 III a été caractérisé par ses propriétés physiques et spectroscopiques (infrarouge et RMN). La méthyl-1 azacyclononone obtenue par hydrogénation a été comparée avec un échantillon préparé à partir de la cyclooctanone oxime. III a été transformé en hydroxyde de diméthyl-1.1 azonia-1 cyclononène-4 dont la décomposition donne le diméthylamino-1 octadiène-5.7 V avec un rendement de 79 %.

III $\xrightarrow[2-AgOH]{1-CH_3I}$ [$\overset{+}{N}(CH_3)_2$ cycle]—H $\overset{\ominus}{O}H$ $\xrightarrow{\Delta}$ $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-CH=CH-CH=CH_2$

V

Le méthyl-1 azacyclooctène-4 IV a été caractérisé par son spectre de RMN à partir d'un échantillon isolé à l'état pur par CPV préparative. Le sel II a été synthétisé à partir du diméthylamino-4 hexène-5 ol-1 (rendement 69 %); cet amino alcool est préparé avec un rendement de 26 % à partir du Δ^2-dihydrofuranne.

$$\text{(dihydrofuranne)} \xrightarrow[\text{2-HN(CH}_3)_2]{\text{1-HCl -15°}} \text{(tétrahydrofuryl)}-N(CH_3)_2 + CH_2{=}CH-MgBr \xrightarrow{\text{THF}}$$

$$HO-(CH_2)_3-CH(N(CH_3)_2)-CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{2- NaOH à froid; 3- cyclisation de GABRIEL}]{\text{1- SOCl}_2} \text{II}$$

De meilleurs résultats sont obtenus en partant du diméthyl-amino-1 chloro-3 propane.

$$(CH_3)_2N-(CH_2)_3-Cl \xrightarrow[\text{2-CH}_2{=}\text{CH}-\text{CH}{=}\text{O}]{\text{1- Mg/THF}} (CH_3)_2N-(CH_2)_3-CH(OH)-CH{=}CH_2 \xrightarrow{(C_6H_5)_3P/CCl_4} \text{II}$$

Des résultats plus détaillés seront publiés dans un autre périodique. Nous envisageons également d'étendre cette transposition aux chlorures de diméthyl-1.1 (alcène-1″ yl)-2 et (alcyne-1″ yl)-2 pipéridinium connus [(4), (5)].

(*) Séance du 5 avril 1976.

(1) D. Lednicer et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4449.
(2) G. C. Jones et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3572.
(3) E. Vedejs et J. P. Hagen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 6878.
(4) B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1265.
(5) B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 899.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sélectivité de la réduction des groupes carbonyles de dérivés diacylés aromatiques, par le borohydrure de potassium dans le nitrométhane.* Note (*) de MM. **Gérard Coton** et **Robert Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons étudié l'influence du solvant sur la réduction de métadicétones aromatiques par le borohydrure de potassium. L'emploi du nitrométhane conduit à la formation de céto-alcools. Cet effet est renforcé par la présence d'un groupe méthoxy sur le noyau aromatique.

La réduction des composés organiques par le borohydrure de potassium peut être effectuée en solution aqueuse ou alcoolique. On utilise généralement les premiers termes des alcools aliphatiques [1]. Nous fûmes tentés, lors de la réduction des groupes carbonyles placés sur le noyau aromatique, de modifier le milieu réactionnel classique et d'utiliser le nitrométhane comme solvant. Le nitrométhane s'est révélé être un milieu propice pour la réduction sélective des groupes carbonyles présents dans les dérivés diacylés aromatiques, dont les deux C=O sont en position méta l'un par rapport à l'autre. Les expériences furent réalisées à l'aide de cinq dérivés diacylés. Nous avons comparé l'éthanol au diméthylformanide et au nitrométhane. Les composés diacylés examinés, les conditions expérimentales utilisées ainsi que les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Ce tableau appelle quelques commentaires. Le diacétyl-l.3 benzène par traitement avec KBH_4 dans chacun des trois solvants énoncés ci-dessus conduit surtout au diol correspondant. Cependant, seul l'emploi du nitrométhane permet d'obtenir le céto-alcool, en quantité modeste, il est vrai (23 %). L'introduction d'un groupe méthoxy sur le noyau favorise la formation des céto-alcools. Nous avons observé, lors de la réduction du dipropionyl—2.4 anisole et du dibenzoyl—2.4 anisole, que le méthoxy placé en ortho du carbonyle facilite l'attaque de ce groupe par le borohydrure de potassium. Les deux diacylanisoles précédents ont des comportements assez semblables en présence de KBH_4. On constate que lorsque la réaction est effectuée à la température du reflux du solvant, les céto-alcools sont obtenus uniquement en milieu nitrométhane. Chacun de ces dérivés diacylés conduit à la formation des deux céto-alcools isomères, qui sont aisément distingués par CCM. Les structures respectives de ceux-ci sont établies par l'examen des spectres ultraviolets, infrarouges et RMN.

Nous constatons que la réduction du dipropionyl—2.4 anisole et du dibenzoyl—2.4 anisole par KBH_4 à 20°C donne des résultats comparables, dans le diméthylformamide ou dans le nitrométhane. Dans tous les cas, il y a formation des diols, celle-ci étant cependant plus faible dans le nitrométhane. La formation de diols dépasse 80 % dans l'éthanol. Dans ces molécules peu encombrées, les groupes propionyle et benzoyle sont facilement réduits. La réduction du dipropionyl—4.6 diméthoxv—1.3 benzène au moyen du KBH_4, effectuée dans l'éthanol, conduit uniquement au diol. Il en va de même en utilisant le diméthylformamide au reflux. Les rendements sont excellents (80 %). A basse température, la réaction évolue peu en milieu diméthylformamide. Dans le nitrométhane, quelles que soient les conditions expérimentales, on ne réduit qu'un seul groupe carbonyle. Dans le dipropionyl—2.4 diméthoxy—1.3 benzène, le groupe carbonyle en position 2 est encombré

TABLEAU

Réduction de dérivés méta-diacylés aromatiques par le borohydrure de potassium

Composés diacylés	Conditions expéri-mentales	Solvant mis en œuvre	Céto-alcool (2) (%)	Céto-alcool (4) (%)	Diol (2,4) (%)
$COCH_3$ (2), $COCH_3$ (4)	1	A	0	–	82,2
		B	0	–	53,7
		C	22,9	–	60
	2	A	0	–	87,2
		B	0	–	75,1
		C	7,7	–	63,8
OCH_3, $COCH_2CH_3$ (2), $COCH_2CH_3$ (4)	1	A	0	0	82,8
		B	0	0	75,5
		C	30,6	22	19,5
	2	A	0	0	82,8
		B	20,8	5,5	53,1
		C	23,8	9,8	37,1
OCH_3, COC_6H_5 (2), COC_6H_5 (4)	1	A	0	0	63,1
		B	0	0	82,7
		C	33,2	19,3	33,0
	2	A	0	0	77,2
		B	27,3	10,5	53,4
		C	26,2	15,2	0
OCH_3, $COCH_2CH_3$ (2), OCH_3, $COCH_2CH_3$ (4)	1	A	–	25,0	58,8
		B	–	42,5	41,8
		C	–	62,5	0
	2	A	–	76,1	0
		B	–	63,0	0
		C	–	87,5	0
OCH_3, $COCH_2CH_3$ (2), CH_3O, $COCH_2CH_3$ (4)	1	A	0	–	86,8
		B	0	–	80,3
		C	53,3	–	0
	2	A	0	–	87,2
		B	3,9	–	14,1
		C	47,9	–	0

1 = 2 h à la température du reflux; 2 = 24 h à 20°C; A = éthanol; B = diméthylformamide; C = nitrométhane. Composition du mélange réactionnel : 0,5 g de composé diacylé + 0,5 g de borohydrure de potassium + 8 cm³ du solvant + 1 cm³ d'eau.

stériquement. Ce fait explique les quantités importantes du céto-alcool (4) obtenues. A la température d'ébullition du nitrométhane, seul un groupe carbonyle est réduit. A basse température, c'est encore en opérant dans ce solvant que les rendements en céto-alcool sont les plus élevés. Dans ces conditions opératoires, la formation de l'(hydroxy-l propyl)-2 propionyl—4 diméthoxy—1.3 benzène n'a pas été observée. Tous les composés nouveaux,

ainsi que leurs préparations détaillées seront décrites dans (2). Une explication théorique de cette observation sera proposée.

(*) Séance du 5 avril 1976.

(1) H. C. Brown, (*a*) *J. of Chemical Education*, 4, 1961, p. 173; (*b*) *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York, 1962; (*c*) *Boranes in Organic Chemistry*, Corneil University Press, 1972.

(2) G. Coton, *Thèse Ingénieur-CNAM* (en cours de préparation).

Établissements Clin-Midy,
94, *rue de Paris,*
91301 *Massy.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CATALYSE ORGANIQUE. — *Non participation de la forme énolique lors de l'hydrogénation catalytique de l'acétophénone sur* Pt/SiO_2. Note (*) de MM. **Marc Bonnet**, **Patrick Geneste** et **Yves Lozano**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude de la deutériation, par spectrométrie de masse, des produits d'hydrogénation catalytique sur Pt/SiO_2 à 5 % d'acétophénones tri et pentadeutériées rend peu probables les mécanismes d'énolisation lors de la formation de l'alcool et de déshydratation lors du passage au carbure.

L'étude du mécanisme de l'hydrogénation catalytique des composés carbonylés a souvent été entreprise dans le but de préciser si la forme énolique pouvait être une espèce réactive possible.

Les résultats obtenus [([1]), ([2]), ([3])] pour les cétones aliphatiques et cycliques laissent supposer que le mécanisme cétonique prime à basse température. De plus, les résultats obtenus ([4]) lors de la deutériation de l'acétone sur film de platine et d'argent dans un domaine de température de —35 à +230°C ne permettent pas d'avancer le mécanisme énolique.

L'hydrogénation de composés carbonylés deutériés doit permettre de distinguer les deux voies possibles : cétone ou énol, ce que nous nous sommes proposés de faire en étudiant l'hydrogénation d'acétophénones partiellement deutériées sur un catalyseur Pt/SiO_2 à 5 % ([5]). Ce modèle apparaît d'autant plus intéressant qu'il a été particulièrement utilisé comme substrat d'hydrogénation [([6]) et réf. citées], que l'énolisation ne peut se faire que d'un seul côté du carbonyle, vers le méthyle et que sa constante d'équilibre énol/cétone est du même ordre de grandeur que celles des composés carbonylés aliphatiques et cycliques déjà étudiés ([7]).

$$C_6H_5-C(=O)-CD_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_5-CH(OH)-CD_3$$
$$\updownarrow$$
$$C_6H_5-C(OD)=CD_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_5-CH(OD)-CD_2H$$

D'autre part, comme l'hydrogénation de l'acétophénone peut être poursuivie jusqu'à l'obtention du carbure l'éthylbenzène, ceci permet d'étudier le mécanisme du passage alcool-carbure. Deux mécanismes sont encore possibles :

— *hydrogénolyse de la liaison* C-OH *et formation d'une liaison* C-H :

$$C_6H_5-CH(OH)-CD_3 \longrightarrow C_6H_5-\overset{}{C}H(*)-CD_3 \xrightarrow{H_2} C_6H_5-CH(H)-CD_3$$

— *déshydratation et hydrogénation d'une molécule type styrène avec formation de deux liaisons* C—H :

C_6H_5—CH(OH)—CD_3 ⟶ C_6H_5—CH—CD_2 (*) $\xrightarrow{H_2}$ C_6H_5—CH(H)—CD_2(H)

HYDROGÉNATION DE L'ACÉTOPHÉNONE TRIDEUTÉRIÉE (CD_3). — Nous avons donc hydrogéné de l'acétophénone trideutériée obtenue par échange isotopique dans D_2O.

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, nous avons mené les hydrogénations dans les mêmes conditions expérimentales à température et pression ordinaires en phase liquide dans le cyclohexane, pendant des temps égaux d'agitation correspondants aux mêmes taux de conversion de la cétone.

C_6H_5—C(=O)—CD_3 $\xrightarrow[\text{catalyseur}]{H_2}$ C_6H_5—CH(OH) (A) | CD_3 (B) $\xrightarrow[\text{catalyseur}]{H_2}$ C_6H_5—CH_2 (A) | CD_3 (B)

	C_6H_5—CO—CD_3	C_6H_5—CH(OH)—CD_3	C_6H_5—CH_2—CD_3
Fragment A		90,6 % d_0 8,7 % d_1 0,7 % d_2	90 % d_0 10 % d_1
deutériation globale	91,6 % d_3 8,4 % d_2 pas de d_1 et d_0	83,6 % d_3 16,4 % d_2 0 % d_1	82,6 % d_3 13,0 % d_2 4,4 % d_1

Fig. 1

L'analyse de la deutériation globale sur les molécules à partir du pic moléculaire et la deutériation sur les fragments A facilement identifiables en spectrométrie de masse, permettent de mieux préciser la répartition du deutérium sur la molécule après hydrogénation. De ces résultats, il ressort d'une part une perte en produit trideutérié de l'ordre de 8 % au niveau de la deutériation globale de la molécule et d'autre part un échange de deutérium de l'ordre de 10 % entre les atomes de carbone des molécules. Cette perte de 8 % en produit deutérié se retrouve lorsqu'on met en présence l'acétophénone initialement deutériée et le catalyseur en l'absence d'hydrogène.

C_6H_5—C(=O)—CD_3 $\xrightarrow[\text{catalyseur}]{}$ C_6H_5—C(=O)—CD_3 récupérée

C_6H_5—CO—CD_3	récupérée
91,6 % d_3	83,6 % d_3
8,4 % d_2	16,1 % d_2
0 % d_1	0,3 % d_1

Fig. 2

Par contre, l'échange de deutérium de l'ordre de 10 % nécessite la présence de platine et n'a pas lieu si les molécules marquées sont agitées sous atmosphère d'hydrogène avec la silice qui sert de support au catalyseur et ayant subi le même traitement thermique.

HYDROGÉNATION DE L'ACÉTOPHÉNONE PENTADEUTÉRIÉE (C_6D_5). — Cette acétophénone pentadeutériée sur le noyau a été préparée par réaction de Friedel Crafts sur du benzène (D_6).

Mise en présence du catalyseur et en l'absence d'hydrogène dans les mêmes conditions que celles de l'hydrogénation, l'acétophénone récupérée présente la même marque initiale (citée ci-après). Dans ce cas il n'y a donc pas de perte de marque comme dans le cas précédent.

L'hydrogénation de cette acétophénone d_5 sur le même catalyseur Pt/SiO_2 à 5 % conduit d'abord à l'alcool et ensuite au carbure qui présentent une marque sur le méthyle.

Fig. 3

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION. — (*a*) Dans le cas de l'acétophénone d_3, nous avons mis en évidence une perte de 8 % en produit trideutérié lorsque ce dernier est mis au contact du catalyseur aussi bien en l'absence qu'en présence d'hydrogène (*fig.* 1 et 2). Cette perte de deutérium (qui a peu évolué lors du passage alcool/carbure), permet de penser d'une part que le mécanisme énolique intervient très peu lors de l'hydrogénation cétone-alcool et d'autre part que la cétone et sa forme énolique, une fois adsorbées, s'hydrogènent sans possibilité de passage de l'une à l'autre des formes au niveau du catalyseur.

(*b*) Le passage de l'alcool au carbure se fait pratiquement sans perte de marque totale de deutérium dans le cas de l'hydrogénation de l'acétophénone-d_3, l'alcool est à 83,6 % en d_3 et le carbure à 82,6 % (*fig.* 1). La déshydratation ne peut donc être envisagée comme voie possible puisqu'on obtient un fort pourcentage de marque d_3 au niveau du carbure.

L'obtention du toluène lors de l'hydrogénation de l'alcool benzylique sur Pt/SiO_2 dans les mêmes conditions est un argument supplémentaire. Ce passage alcool-carbure se ferait donc par coupure de la liaison C—OH et formation directe de la liaison C—H. Cette coupure pourrait se faire par protonation de l'alcool puisque selon Presbury ([8]) les groupes Si—OH de la surface catalytique peuvent être légèrement acides ($pK_a = 9$—10) et ensuite fixation sur le carbocation d'un hydrogène en provenance du catalyseur. Une formation de carbocation, à savoir l'ion triphényl-carbonium, a été mise en évidence par Hall ([9]) sur un catalyseur silice-alumine.

(*c*) L'acétophénone d_5 (99 % en d_5) donne l'alcool pentadeutérié globalement à 92,3 % et tétradeutérié à 7,7 % et ensuite le carbure pentadeutérié à 83,3 % et tétradeutérié à 11,9 % soit une perte de deutérium de l'ordre de 7 % dans le passage cétone-alcool et d'environ 9 % dans le passage alcool-carbure. Cette perte de deutérium peut provenir d'un échange deutérium-hydrogène avec le solvant, le cyclohexane, au niveau du catalyseur dû à l'adsorption des molécules par le groupe phényle. D'autre part, l'étude de la deutériation des fragments A — groupes hydroxybenzyle et benzyle — fait ressortir un échange de deutérium entre ces groupes et le méthyle ou vice-versa de l'ordre de 10 %. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'examen des spectres de RMN et se produit sur le catalyseur Pt/SiO_2.

Les analyses isotopiques ont été effectuées sur les produits de réactions isolés du milieu réactionnel par chromatographie sur colonne de silice. Seules les cétones susceptibles de s'échanger ultérieurement sont extraites du milieu réactionnel sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazones puis analysées. Il a été montré ([10]) que ce mode d'extraction et d'analyse des cétones ne modifie pas la composition isotopique des produits. Les analyses isotopiques sont déterminées selon la méthode décrite par Biemann ([11]).

Les spectres de masse ont été faits sur un appareil CEC 21—11OC avec introduction indirecte pour éviter au maximum une redistribution isotopique dans le spectrographe de masse.

Dans le cas de nos produits, cétones, alcools et carbures, les rapports des intensités molaires des produits deutériés aux produits non deutériés ont été pris égaux à l'unité.

(*) Séance du 29 mars 1976.

([1]) L. C. Anderson et M. W. McNaughton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1456.

([2]) L. Friedman et J. Turkevitch, *ibid.*, 74, 1952, p. 1669.

([3]) S. Mitsui, H. Saito, S. Sekiguchi, Y. Kumagai et Y. Sanda, *Tetrahedron*, 128, 1972, p. 4751.

([4]) C. Kemball et C. T. H. Stoddart, *Parc. Roy. Soc.*, 1957, série A, p. 241.

([5]) F. A. Vandenheuvel, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 362.

([6]) P. Geneste et Y. Lozano, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1137.

([7]) S. Forsen et M. Nilsson, *The Chemistry of Carbonyl Group*, J. Zabicky, Interscience Publishers, II, 1970, p. 163.

([8]) R. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, 1967

([9]) W. K. Hall, *Accounts of Chemical Research*, 8, 1975, p. 257.

([10]) (*a*) R. J. Kiete, A. M. Duffield et C. Djerassi, *Org. Mass. Spectrom.*, 1, 1968, p. 1089; (*b*) A. Roques, *Thèse*, n° C.N.R.S., AO 6523, 1972, Montpellier.

([11]) K. Biemann, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill Book Cy, New York, 1962, p. 223.

Laboratoire
de Chimie organique physique appliquée,
E.N.S.C.M.,
8, rue École-Normale,
34075 Montpellier Cedex.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de surfaces monocristallines d'or d'orientation* (110) *au contact de solutions de sulfate de potassium.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude expérimentale de surfaces monocristallines d'or d'orientation cristallographique (110) en milieu sulfate neutre, montre qu'un phénomène spécifique de ce plan, déjà observé en chlorure, bromure et iodure, existe pour ce milieu et n'existe pas en fluorure. L'origine de ce phénomène est discutée.

Nous avons déjà publié certains de nos résultats concernant l'interphase or monocristallin d'orientation cristallographique (110)/solutions aqueuses [(1) à (6)]. L'observation des variations du courant continu traversant l'interphase I et de la capacité différentielle C

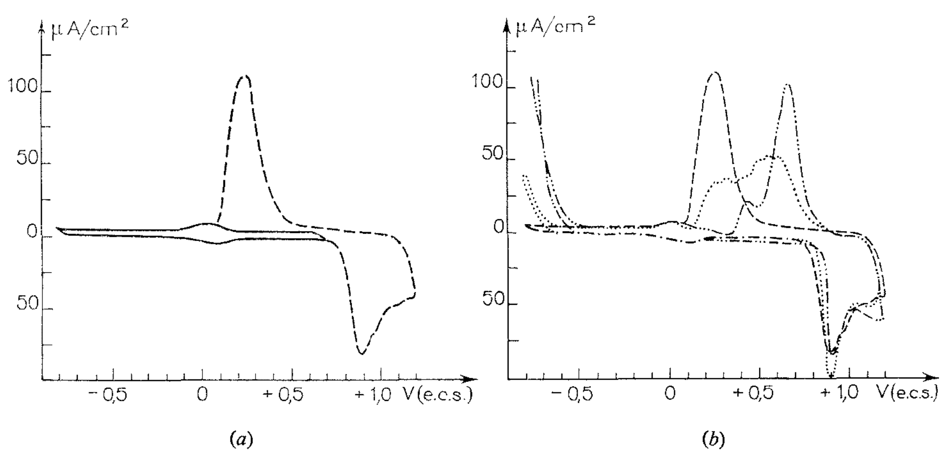


Fig. 1. — Courbes I (V) pour le plan (110) de l'or, vitesse de balayage 30 mV/s, K_2SO_4 0,005 M : (*a*) avec et sans formation de composés oxygénés syperficiels; (*b*) en acidifiant la solution : neutre - - - - - -, légèrement acidifié ...., à pH 3,2 —..—...

en fonction du potentiel imposé à l'électrode V, nous a permis de montrer que les comportements des trois plans d'indices simples de l'or diffèrent quel que soit l'anion présent en solution.

L'étude du plan (110) en iodure, bromure et chlorure 0,1 M par cette méthode [(5), (6)] a confirmé que deux pics d'adsorption largement séparés dans le domaine de potentiel sont caractéristiques de ce plan et que, un pic supplémentaire présentant une forte dispersion avec la fréquence (entre 12 et 80 Hz) est observé sur les courbes C (V). A ce dernier correspond une vague de courant anodique ou cathodique suivant le sens de balayage, nous avons partiellement discuté le phénomène qui en est l'origine.

En milieu sulfate de potassium, nous avons signalé (1) que le pic de réduction des composés oxygénés formés à la surface d'électrodes d'or (110), est suivi d'une vague de courant cathodique. Cette dernière a été interprétée (7) comme caractérisant une étape de réduction des composés oxygénés superficiels formés au-delà de + 0,5 V (E.C.S.) dans ce milieu.

Nous reprenons ici l'étude du plan (110) de l'or en milieu sulfate par la même méthode.

En sulfate de potassium 0,005 M les courbes I (V) enregistrées à 30 mV/s présentent aux potentiels les plus anodiques du domaine de polarisation utilisé, un fort courant anodique qui correspond à la formation de composés oxygénés à la surface de l'or, composés qui sont réduits lors du balayage cathodique. Si on limite le domaine de polarisation à + 0,55 V (E.C.S.) (*fig.* 1 *a*), on n'observe aucune modification de la vague de courant anodique dont le maximum de courant se situe à $E_m = +0{,}10$ V. La vague de courant cathodique qui suivait le pic de réduction n'est que légèrement déplacée anodiquement et son amplitude est faiblement diminuée du fait de l'absence de ce dernier à des potentiels très voisins; elle correspondrait à la vague anodique, leurs amplitudes sont similaires.

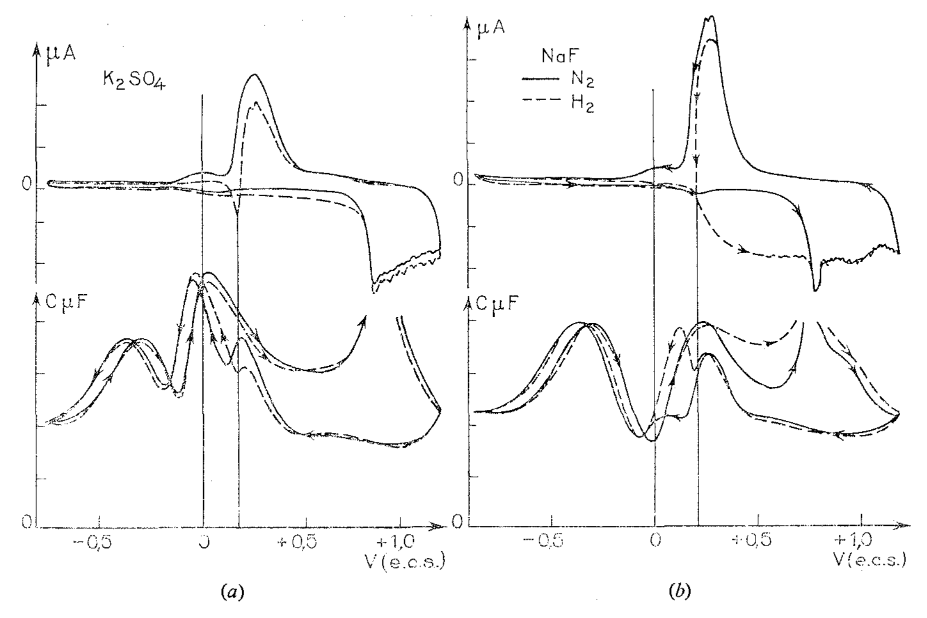


Fig. 2. — Courbes I (V) et C (V) pour le plan (110) de l'or, vitesse de balayage 30 mV/s; barbotage d'azote ————, barbotage d'hydrogène - - - - - - : (*a*) en milieu sulfate; (*b*) en milieu fluorure.

On comprend donc que pour déceler le phénomène qui est à l'origine de ces vagues il faut, en sulfate, s'intéresser à la vague anodique, ou aux deux vagues en limitant le domaine de polarisation avant la formation des composés oxygénés. Dans ces conditions, les E_m des vagues varient très faiblement avec la vitesse de balayage : une dizaine de millivolts pour un facteur 10 de la vitesse, valeur très inférieure aux 120 mV observés pour les pics de réduction de l'oxyde superficiel pour ce plan de l'or en milieu sulfate neutre. D'autre part, le rapport intensité de courant maximum, sur vitesse de balayage, est sensiblement constant. On a donc affaire à un phénomène de surface rapide et réversible.

Si on limite le domaine de polarisation du côté cathodique, on n'observe aucune modification des vagues.

En sulfate de potassium 0,1 M, on observe les mêmes vagues, le potentiel du maximum de courant de la vague anodique est moins anodique : $E_m = +0{,}07$ V. Il se déplace avec

la concentration comme le pic de capacité le plus cathodique observé sur les courbes C (V). Cette situation est similaire à celles observées en chlorure et en bromure (6).

Si on acidifie progressivement la solution 0,005 M (par addition d'acide perchlorique) le pic de réduction des composés oxygénés se déplace anodiquement en se transformant, tandis que la vague anodique ne subit aucune modification (*fig.* 1 *b*). Si le domaine de polarisation est limité à + 0,2 ou + 0,3 V, les vagues ne subissent aucune modification lorsqu'on acidifie la solution, ces vagues ne semblent donc pas liées à l'oxydation superficielle de la surface d'or (110).

Par contre, si la solution est rendue plus basique par addition de soude suprapure diluée, les E_m des vagues se déplacent cathodiquement et, leurs amplitudes sont légèrement augmentées, ceci s'expliquerait par l'adsorption des ions OH^- maintenant présents en solution.

L'oxygène a été éliminé des solutions par barbotage d'azote U, si l'on remplace l'azote par de l'hydrogène, l'oxydation de l'hydrogène à la surface de l'or est inhibée aux potentiels où les vagues apparaissent (*fig.* 2 *a*).

En milieu fluorure il existe également des vagues anodique et cathodique (*fig.* 2 *b*), mais elles se déplacent dans le domaine de potentiel quand on acidifie la solution (8) et disparaissent lorsque de l'hydrogène est présent en solution. Nous avons donné (*fig.* 2) les courbes C (V) enregistrées simultanément; on constate que, en fluorure, les balayages anodique et cathodique deviennent identiques quand de l'hydrogène barbote en solution; l'hydrogène présent à la surface suffit à éliminer le phénomène responsable des vagues, ce serait la préoxydation de l'or, d'après Clavilier et Nguyen (9).

En sulfate, il ne peut être question de préoxydation puisque les vagues ne se déplacent pas dans le domaine de polarisation lorsqu'on acidifie la solution et que d'autre part, l'oxydation de l'hydrogène à la surface est inhibée. Nous avons vu que le phénomène à l'origine de ces vagues est d'autant plus marqué que l'adsorption ionique est plus forte (6) et qu'il n'existe, pour l'or, que pour un arrangement atomique superficielle (110) ou des plans qui sont proches de (110) de moins de 10°. Il n'est pas observable pour le plan (210) qui a une structure atomique superficielle plus lâche et une énergie de surface plus grande (10) que le plan (110); ce serait donc la présence des « rails » atomiques à la surface de l'or (110) (11) qui, lors d'une adsorption ionique serait responsable du phénomène décrit ici.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) A. Hamelin et M. Sotto, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 609.
(2) M. Sotto, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 141.
(3) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 1973, p. 179.
(4) A. Hamelin et P. Dechy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1450.
(5) A. Hamelin et P. Dechy, *Comptes rendus*. 276, série C, 1973, p. 33.
(6) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 481.
(7) M. Sotto, *Thèse*, Paris, 1975.
(8) J. Lecœur, Communication particulière.
(9) J. Clavilier et Nguyen van Huong, Séminaires du Laboratoire d'Électrolyse, 1974.
(10) A. Hamelin et J. Lecœur, *Surf. Sci.*, 1976 (à paraître).
(11) J. F. Nicholas, *An Atlas of Models of Crystal Surfaces*, 1965, Gordon and Breach, Pub.

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymères greffes polyvinyl-2-pyridinium sur polydiphénylpropène : synthèse, caractérisation, pouvoir émulsifiant.* Note (*) de M. **Joseph Selb**, Mme **Geneviève Delmas**, MM. **Pascal Marie** et **Yves Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

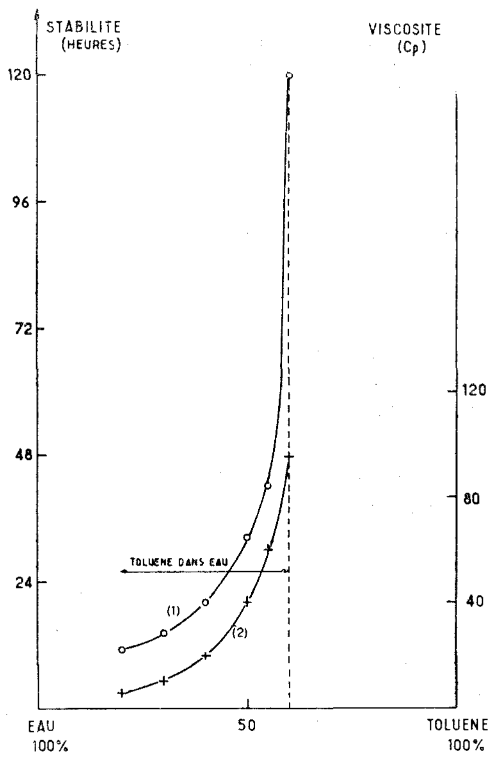
On a synthétisé à l'aide de la méthode de greffage par initiation carbanionique des copolymères polyvinyl-2-pyridinium sur polydiphénylpropène. Après avoir caractérisé ces polymères, on a entrepris l'étude de leurs propriétés émulsifiantes.

Dans de récents articles [(1), (2)], nous avons mis en évidence les propriétés émulsifiantes de copolymères séquencés de type hydrophile-hydrophobe et notamment des copolymères polystyrène (ou polyisoprène)/chlorure de polyvinyl-2-pyridinium et polyvinyl-2-pyridine/polyoxyéthylène. Au vu des résultats que nous avons obtenus, il nous a semblé intéressant d'examiner si des copolymères greffés comportant un squelette oléophile et des greffons hydrosolubles peuvent également conduire à des émulsions de type huile dans eau ou eau dans huile. Nous avons choisi d'effectuer une telle étude sur des copolymères possédant un tronc polydiphénylpropène et des greffons polyvinyl-2-pyridinium. Dans cette note, nous décrirons brièvement, d'une part, la synthèse et la caractérisation de ces copolymères, d'autre part, les premiers résultats de l'étude de leurs propriétés émulsifiantes.

Nous avons préparé les copolymères polyvinyl-2-pyridinium sur polydiphénylpropène en faisant appel à la méthode de greffage par initiation carbanionique mise au point par Dondos au laboratoire il y a quelques années [(3), (4)]. Rappelons que cette méthode consiste à créer sur une chaîne macromoléculaire — le polydiphényl-3.3-propène-1 dans le cas précis — des sites organométalliques destinés à initier la polymérisation d'un monomère adéquat. Nous inspirant des travaux de Dondos, nous avons suivi lors des synthèses le protocole expérimental suivant. Dans une première étape, nous avons préparé du polydiphénylpropène (PDP) à partir de chlorure de polyvinyle par substitution des atomes de chlore par des groupements diphénylméthyle sous l'action du diphénylméthylsodium (5). Dans un deuxième stade, nous avons métallé en milieu tétrahydrofuranne (THF) par l'intermédiaire du naphtalène-lithium et à basse température (— 70°C) un certain nombre de motifs diphénylpropène (au maximum 20 % des motifs de façon à limiter l'importance des réactions de dégradation qui accompagnent la métallation des chaînes polymériques). Nous avons alors utilisé les sites diphényllithiopropène créés pour amorcer à — 70°C la polymérisation de la vinyl-2-pyridine. Dans un dernier stade, nous avons conféré aux greffons un caractère hydrophile par quaternisation dans le THF par le gaz chlorhydrique des atomes d'azote des motifs pyridiniques. Signalons que cette réaction de quaternisation n'a été effectuée que sur des échantillons de copolymère préalablement purifiés et soigneusement caractérisés au moyen des techniques classiques de la physicochimie macromoléculaire.

Dans cet esprit, nous avons tout d'abord mesuré les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre du polymère squelette avant et après métallation. Nous avons ensuite procédé à l'aide du couple solvant-précipitant THF-heptane au fractionnement du copolymère brut et, pour chaque fraction, nous avons déterminé la composition chimique par analyse élémentaire et la masse moléculaire moyenne en poids par des mesures de diffu-

sion de la lumière effectuées dans trois solvants d'indice de réfraction différents ([6]) : la méthyléthylcétone (MEC), le THF et le benzène. La connaissance de ces paramètres nous a permis de calculer pour chacune des fractions la masse moléculaire du squelette et la masse de l'ensemble des greffons. Si l'on admet que chaque site métallé donne naissance à un greffon — ce qui est très vraisemblable dans le cas de la vinyl-2-pyridine — on peut alors en déduire le nombre et la longueur des greffons.



Stabilité (courbe 1) et viscosité (courbe 2) des émulsions obtenues avec le copolymère chlorure de polyvinyl-2-pyridinium sur polydiphénylpropène GD1H en fonction du rapport volumique des phases eau et toluène. Concentration en polymère : 0,5 %.

$M_{w_{\text{copolymere}}} = 385\,000$ (PDP = 9 %).

Par souci de brièveté, nous exposerons uniquement les résultats relatifs à l'un des copolymères que nous avons synthétisés : l'échantillon GD 1 dont les caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau. Ces résultats montrent en premier lieu que la réaction de métallation qui pour ce copolymère a affecté 10 % des motifs diphénylpropène n'entraîne qu'un nombre limité de coupures de chaînes : l'indice de polydispersité de la fraction de polydiphénylpropène utilisée qui au départ est de 1,1 passe à 1,36 après métallation. On constate d'autre part que, comme on pouvait s'y attendre, le copolymère est exempt à la fois d'homopolyvinylpyridine et de polydiphénylpropène homopolymère. Il présente par ailleurs une faible polydispersité en composition puisque, d'une part, la composition chimique des différentes fractions est pratiquement la même et, d'autre part, les masses moléculaires mesurées pour chaque fraction dans les trois solvants

considérés ont des valeurs très voisines. L'ordre dans lequel précipitent les fractions est donc déterminé essentiellement par la masse moléculaire de ces dernières. Quant à la polydispersité globale en masse moléculaire de l'échantillon, elle est relativement élevée et du même ordre de grandeur que celle du polymère support : les valeurs des indices

TABLEAU

Fractionnement du copolymère polyvinyl-2-pyridine sur polydiphénylpropène GD1.
Solution à 3 % dans le THF; précipitant : heptane. Température : 20°C

Masses moléculaires moyennes en poids et en nombre du polydiphénylpropène avant métallation : $M_w = 74\,000$; $M_n = 67\,000$; $M_w/M_n = 1,1$.

Masses moléculaires moyennes en poids et en nombre du polydiphénylpropène après métallation : $M_w = 60\,000$; $M_n = 44\,000$; $M_w/M_n = 1,36$.

Masse moléculaire moyenne en poids des greffons : $M_w = 11\,000$.

Copolymère (**) : $M_w = 440\,000$; $M_n = 260\,000$; $M_w/M_n = 1,69$.

Polymère squelette (***) : $M_w = 50\,500$; $M_n = 29\,000$; $M_w/M_n = 1,74$.

Fraction	P_i (%) (*)	% 2VP	$M_{app}.10^{-5}$ copolymère MEC	THF	Benzène	$M_w.10^{-5}$ copolymère	$M_w.10^{-4}$ PDP	Nombre de greffons
1.......	19,5	88,8	8,46	8,49	8,52	8,35	9,30	65
2.......	22,3	88,7	6,55	6,65	6,77	6,55	7,40	52
3.......	17,8	87,8	3,58	4,09	3,96	3,65	4,50	32
4.......	11,8	89,2	2,90	3,15	3,07	2,85	3,10	22
5.......	16,8	88,7	1,45	1,63	1,70	1,40	1,60	11
6.......	11,4	89,3	1,07	1,26	1,21	0,95	1,00	7
7.......	0,4	–	–	–	–	–	–	–

(*) P_i (%) représente le pourcentage en poids de la *i*-ième fraction par rapport au poids total de polymère recueilli.

(**) Ces masses moléculaires ont été calculées à partir des masses moléculaires moyennes en poids des fractions 1 à 6.

(***) Ces masses moléculaires ont été calculées à partir des masses moléculaires du squelette polydiphénylpropène des fractions 1 à 6.

de polydispersité correspondants calculées pour l'ensemble des fractions 1 à 6 sont respectivement de 1,69 et 1,74. Ce résultat présente une double signification. Il indique tout d'abord que de nouvelles ruptures de chaînes de polydiphénylpropène interviennent au cours de la polymérisation avec pour corollaire un élargissement de la distribution des masses moléculaires du polymère squelette. Il montre également que la polydispersité en masse moléculaire du copolymère est imputable à celle du polymère tronc. Cette dernière observation n'est pas pour nous surprendre. Il est en effet bien connu (7) que la distribution des masses moléculaires d'un copolymère dont les greffons possèdent une hétérogénéité moléculaire peu importante — ce qui est selon toute hypothèse le cas des greffons polyvinyl-2-pyridine — provient essentiellement de celle du polymère squelette.

Pour terminer, nous exposerons quelques résultats préliminaires de l'étude que nous avons menée sur le pouvoir émulsifiant des copolymères greffés polyvinyl-2-pyridinium sur polydiphénylpropène. Nous avons préparé et caractérisé les émulsions en faisant appel aux techniques déjà utilisées dans le cas des copolymères séquencés et que nous avons

décrites dans un mémoire antérieur ([1]). A titre indicatif, nous avons représenté sur la figure les résultats obtenus en présence d'eau et de toluène avec un échantillon de copolymère greffé GD1H constitué par l'ensemble des fractions 3 et 4 du copolymère GD1 dont les atomes d'azote des sites pyridiniques ont été quaternarisés par le gaz chlorhydrique. On observe que ce copolymère donne naissance — dans un domaine de concentration en eau compris entre 20 et 60 % — à des émulsions huile dans eau où le toluène constitue la phase dipersée. Si l'on compare la stabilité de ces émulsions avec celle des émulsions de même type fournies par les copolymères polystyrène/polyvinyl-2-pyridinium ([1]), on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur. Il convient cependant de remarquer que ces premiers résultats ne permettent pas de tirer des conclusions définitives quant à l'influence de la structure d'un copolymère sur la stabilité des émulsions obtenues. En effet, les parties hydrophobes des copolymères greffés et séquencés considérés sont de nature chimique différente; la masse moléculaire et la composition chimique des échantillons diffèrent également. Pour pouvoir déterminer de façon plus précise le rôle de la structure d'un copolymère sur ses propriétés émulsifiantes, nous synthétisons à l'heure actuelle des copolymères comprenant soit des greffons de polystyrène et un squelette polyvinylpyridinium, soit des greffons polyvinylpyridinium fixés sur un squelette de polystyrène.

(*) Séance du 26 avril 1976.

([1]) P. Marie, Y-Lê Herrenschmidt et Y. Gallot, *Makromol. Chem.*, (sous presse).
([2]) J. P. Lingelser, P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 579.
([3]) A. Dondos et P. Rempp, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1426.
([4]) A. Dondos, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2762.
([5]) A. Dondos et P. Rempp, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1064.
([6]) W. Bushuk et H. Benoit, *J. Canad. Chem.*, 36, 1958, p. 1616.
([7]) Y. Gallot, *Thèse*, Strasbourg, 1964.

C.N.R.S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules
6, rue Boussingault,
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE APPLIQUÉE. — *Caractères des propriétés diélectriques de polymères polaires et application à une méthode de contrôle et de commande d'une extrudeuse de ces polymères* (1). Note (*) de MM. **Jean-Marie Pouliquen**, **Alexis Baron**, **Romane Mezencev** et Mlle **Suzanne Offret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'optimisation du fonctionnement des extrudeuses de chlorure de polyvinyle (PVC) exige la mise au point d'un capteur sensible à la qualité du produit élaboré. La mesure en continu de la constante diélectrique complexe ou de la tangente à l'angle de perte, relevée au niveau de la filière, donne une image précise de la marche de la machine et de la qualité du produit à l'ambiante.

La décroissance de la constante diélectrique avec la fréquence a été mise en évidence pour la première fois dès 1876 par A. D. Cole et P. Drude (2) à très haute fréquence. Une interprétation d'ensemble des résultats a été donnée par Debye pour les liquides polaires à petites molécules. On admet que l'on peut caractériser les matériaux polaires par une

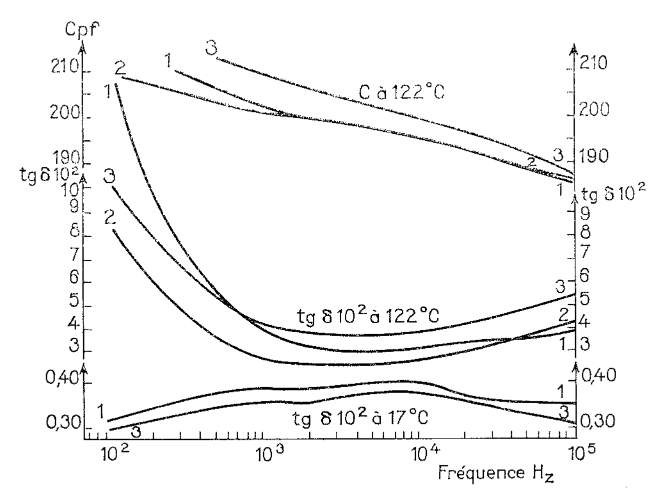


Fig. 1. — Variation de la tangente à l'angle de perte tg δ et de la capacité C en fonction de la fréquence et de la température.

constante diélectrique complexe de la forme $\varepsilon = \varepsilon' - J\,\varepsilon''$. ε' la constante diélectrique réelle caractérise la dispersion et se déduit des mesures de capacité C : $\varepsilon' = C/C_0$, où C_0 est la capacité à vide, ε'' la constante diélectrique imaginaire caractérise l'absorption et se calcule à partir des mesures du facteur de pertes $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. ε' et ε'' varient avec la fréquence mais aussi avec la température.

Diverses études plus récentes (3) ont établi des analogies saisissantes entre pertes diélectriques et pertes mécaniques établies par effet de sollicitations alternées.

On sait par ailleurs que pour obtenir la meilleure qualité d'un produit par extrusion, notamment de PVC plastifié, il faut parvenir au niveau de la filière à un état optimal du mélange appelé état gélifié [(4), (5)].

Toutes ces considérations nous ont amenés à rechercher un capteur de gélification mettant à profit des mesures diélectriques.

Nos mesures ont porté uniquement sur des échantillons de PVC sans plastifiant mais il semble bien qu'une extrapolation à tous les matériaux polaires puisse être prévue. Nos produits avaient la même composition chimique à l'exception du produit 1 auquel il a été uniquement ajouté un produit gélifiant. La différence entre les échantillons ne provient que de leur élaboration par différentes extrudeuses plus ou moins performantes quant à la gélification. Sur extrudeuse industrielle, le mélange était maintenu constant. Pour faire varier le taux de gélification, on agit simplement sur la température de chauffe, le débit ou le dégazage.

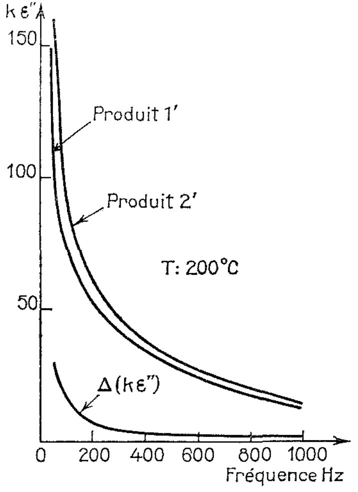


Fig. 2. — Variation de la constante diélectrique imaginaire ε'' en fonction de la fréquence et de la qualité du produit.

La figure 1 reproduit les résultats des mesures de laboratoire établies à 122°C et à température ordinaire.

— ε' et ε'' augmentent avec la température.

— ε' varie très peu d'un produit à l'autre.

— ε'' varie fortement à basses fréquences et ce domaine est le seul qui semble permettre de séparer les différentes nuances de produits.

— La différence des valeurs prises par ε'' au passage d'un produit à un autre augmente considérablement quand la fréquence diminue. En ce qui concerne le PVC, nous voyons qu'il est nécessaire de se placer résolument au-dessous de 10^3 Hz, vers 150 Hz par exemple.

— La supériorité préalablement vérifiée du produit 1 indiquerait que ε'' croît avec la qualité du produit.

Nous donnons sur la figure 2 les résultats obtenus lors de mesures sur deux PVC 1' et 2' défilant à l'état de gel dans la filière à 200°C. Ils confirment ceux obtenus au laboratoire à plus basse température. Pour connaître la sensibilité de la méthode, nous avons modifié de 10° la température de fonctionnement de la filière; les changements de qualité du PVC se traduisent par une variation importante des mesures, notée $\Delta (k\,\varepsilon'')$.

La mesure en continu de ε'' ou de $\operatorname{tg}\delta$ permet donc de suivre la marche d'une extrudeuse avec précision. Les vérifications à l'ambiante des échantillons de laboratoire et des produits, extrudés sous contrôle du capteur, ont montré que des variations de ε'' correspondaient bien à des variations de qualité. Nous interprétons ce résultat par la signification réelle du facteur de perte ε'' qui s'écrirait en réalité

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{Debye}} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon''_{\text{MWS}},$$

$\varepsilon''_{\text{MWS}}$, effet Maxwell-Wagner-Sillard; σ, conductivité du produit; ε_0, constante diélectrique du vide; ω, pulsation du signal.

Le deuxième terme tient compte de la conductivité du matériau. Le troisième terme ou effet Maxwell-Wagner-Sillard rendrait compte de l'hétérogénéité interne du matériau. Nous avons en effet réussi aussi à classer nos échantillons en détectant cette hétérogénéité par l'observation microscopique ou par d'autres méthodes optiques; il y a souvent coïncidence. Ceci n'exclut pas cependant une influence de la conductivité qui varie comme on le sait avec l'histoire thermique du polymère, d'éventuels débuts de pyrolyse, la présence d'impuretés ou d'infondus. Les hétérogénéités, quelle qu'en soit l'origine, favoriseraient l'initiation des fissures. Le capteur diélectrique joint à une électronique appropriée se révèle d'une grande sensibilité à la qualité et aux anomalies de fonctionnement de l'extrudeuse.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) Certaines mesures sont dues à l'amabilité de la firme TEKELEC-AIRTRONIC.

(2) C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure*, Mc Graw-Hill Book Company.

(3) S. Yalof et W. Wrasidlo, *J. Applied Polymer Science*, 16, 1972, p. 2159-2173.

(4) A. Gonze, *Chimie et Industrie, Génie électrique*, 104, nos 4 et 5, 3, 1971, p. 422.

(5) J.-M. Pouliquen, R. Mezencev et S. Offret, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1013. Contrat DGRST n° 74.7.0503, Brevet.

Groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux,
Bât. B, *Recherche physique,*
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex*
et
Laboratoire de Physique du Métal
de l'École nationale supérieure de Mécanique,
3, *rue du Maréchal-Joffre,*
44041 *Nantes Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés physiques des mélanges eau-*HMPT.

Note (*) de M. **Jean-Yves Gal** et Mme **Françoise Persin**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin d'interpréter l'évolution de la solvatation des ions et des molécules lorsqu'on passe de l'eau à ses mélanges avec l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), nous avons mesuré la viscosité et la masse volumique de ces milieux pour compléter les travaux déjà publiés ([1]).

L'analyse de l'ensemble des résultats fait apparaître que les mélanges eau-HMPT ne sont pas idéaux et que les interactions entre molécules sont maximales pour des mélanges riches en eau.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés physiques des mélanges eau-HMPT dans le cadre d'une étude de l'évolution des mobilités ioniques et des paramètres de transfert des ions et des molécules lorsque l'on passe de l'eau à ces milieux.

De nombreuses publications rendent compte de travaux analogues, notamment pour les mélanges eau-alcools [([2]) à ([5])], eau-dioxanne [([3]), ([6])], eau-amides [([7]) à ([10]), ([13])], eau-DMSO [([11]), ([12]), ([13])], eau-carbonate de propylène [([14]), ([15]), ([16])], eau-sulfolane [([17]), ([18])], eau-acétonitrile [([13]), ([19])], mais seul Cléchet ([1]) propose des résultats pour les mélanges eau-HMPT qu'il explique par la formation de complexes contenant plusieurs molécules d'eau pour une molécule de HMPT.

Il est généralement admis que le modèle rendant le mieux compte des propriétés physico-chimiques de l'eau consiste à imaginer l'existence d'agrégats tridimensionnels de courte durée de vie et de grosseur variée en équilibre avec les molécules d'eau non liée [([20]), ([21])]. Il est admis par ailleurs que le HMPT, de masse moléculaire pratiquement égale à dix fois celle de l'eau, est un solvant qui bien que possédant un atome d'oxygène nucléophile est peu ou pas associé lorsqu'il est pur [([22]), ([23])].

Il semble donc intéressant d'étudier le comportement des mélanges de ces deux solvants et c'est pour utiliser les résultats déjà publiés par Cléchet ([1]), que nous avons effectué des mesures de viscosité et de masse volumique.

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald, celles de masse volumique à l'aide d'un densitomètre « DMA » 02 C. Les températures étudiéesont été maintenues à 25, 35, 45 à ± 0,01°C.

Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau I. Il convient de préciser que nos mesures de masse volumique à 25°C diffèrent peu de celles de Cléchet.

Nous avons calculé à 25°C les volumes molaires partiels de l'eau et du HMPT en exprimant $1/\rho$ en fonction d'un polynôme de degré 3 en W_{HMPT} fraction en poids du HMPT [([10]), ([26])]. La connaissance des volumes molaires partiels permet de calculer les fractions en volume Φ_{HMPT} du HMPT. L'ensemble de ces valeurs est reporté dans le tableau II.

Nous avons encore calculé à 25, 35 et 45°C les volumes molaires et les volumes molaires d'excès, les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

En utilisant les résultats de Cléchet à 25°C, nous avons calculé le coefficient de Kirkwood g à l'aide de la formule de Cole ([24]), la constante diélectrique d'excès en utilisant la formule de Decroocq [([15]), ([25])].

Les résultats sont reportés dans le tableau III.

Enfin, nous avons calculé la chaleur de dissolution à dilution infinie de l'eau dans le HMPT en traitant graphiquement l'équation de l'enthalpie de mélange établie par Cléchet selon Redlich – Kister ([27]). On trouve $\Delta H_D = -8{,}9$ kJ.mole^{-1} à 25°C.

TABLEAU I

η (cSt)				ρ (g.ml^{-1})			
X_{HMPT}	$\eta_{25°C}$	$\eta_{35°C}$	$\eta_{45°C}$	X_{HMPT}	$\rho_{52°C}$	$\rho_{35°C}$	$\rho_{45°C}$
0	0,9005	0,7194	0,599	0	0,99707	0,99406	0,99025
0,05	3,492	2,459	1,862	0,102	1,04282	1,03522	1,02678
0,10	6,489	4,327	3,228	0,197	1,04407	1,03631	1,02759
0,15	7,881	5,255	3,884	3,304	1,04088	1,03183	1,02284
0,20	8,275	5,561	4,097	0,396	1,03614	1,02740	1,01734
0,25	7,986	5,493	4,071	0,500	1,03232	1,02348	1,01476
0,30	7,338	5,179	3,938	0,599	1,02928	1,02028	1,01145
0,40	6,200	4,666	3,586	0,688	1,02668	1,01786	1,00809
0,50	5,295	4,131	3,186	0,858	1,02297	1,01440	1,00573
0,60	4,702	3,661	2,938	1	1,01992	1,01130	1,00321
0,70	4,277	3,439	2,771				
0,80	3,876	3,130	2,579				
0,90	3,535	2,930	2,414				
1	3,288	2,776	2,299				

TABLEAU II

V (ml)

X_{HMPT}	W_{HMPT}	Φ_{HMPT}	$\bar{V}_{HMPT}$	$\bar{V}_{eau}$	$V^M_{25°C}$	$V^M_{45°C}$	$V^M_{45°C}$	$V_{25°C}$	$V_{35°C}$	$V^E_{45°C}$
0	0	0	—	18,07	18,07	18,12	18,19	0	0	0
0,102	0,5304	0,5298	170,05	17,39	33,02	33,27	33,54	−0,535	−0,521	−0,428
0,197	0,7086	0,7121	172,28	17,08	47,66	48,01	48,42	−0,966	−0,927	−0,703
0,304	0,8127	0,8213	173,91	16,53	64,37	64,51	65,51	−1,216	−1,129	−1,034
0,396	0,8672	0,8771	174,94	16,06	78,98	79,65	80,44	−1,380	−1,320	−1,250
0,500	0,9085	0,9165	175,07	15,95	95,51	93,34	97,16	−1,515	−1,466	−1,284
0,599	0,9369	0,9440	175,37	15,53	111,28	112,26	113,26	−1,623	−1,540	−1,454
0,688	0,9564	0,9626	175,68	15,03	125,56	126,64	127,87	−1,465	−1,449	−1,377
0,858	0,9836	0,9860	175,71	14,98	152,89	154,09	155,42	−1,129	−1,076	−1,015
1	1	1	175,71	—	175,71	177,20	178,63	0	0	0

Ce qui permet de calculer l'enthalpie molaire de solvatation de l'eau par le HMPT à 25°C :

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_D - \Delta H_V \qquad \text{soit} \quad \Delta H_{sol} = -52{,}7\ k\text{J.mole}^{-1}.$$

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que les interactions sont fortes entre l'eau et le HMPT, et que la structure des mélanges est plus rigide que celle des constituants purs. On peut remarquer que ce dernier phénomène diminue lorsqu'on élève la température puisque la viscosité diminue ainsi que la valeur absolue des volumes d'excès.

L'ensemble des propriétés étudiées présentant un extremum situé vers $0{,}05 < X_{HMPT} < 0{,}2$ il semble bien que les interactions soient maximales dans ce domaine. La croissance de la constante diélectrique d'excès pour $X_{HMPT} < 0{,}075$ suggère une augmentation

de l'orientation des dipoles bien que le facteur de Kirkwood diminue. On peut penser que cet extremum correspond à un maximum de structuration de l'eau qui résulterait d'une part de l'influence hydrophobe des groupements méthyle de la molécule de HMPT, d'autre part de la polarité élevée de cette molécule et de son encombrement stérique. Les molécules de HMPT se trouveraient emprisonnées dans le réseau des molécules d'eau qu'elles ont renforcé. Ce modèle explique bien l'augmentation constante du volume d'excès du HMPT quand X_{HMPT} augmente, phénomène que l'on n'observe pas avec les solvants donnant eux-mêmes des liaisons hydrogène [(28), (9), (10)].

TABLEAU III

X_{HMPT}....	0	0,025	0,050	0,075	0,108	0,127	0,147	0,172	0,205
D^E........	0	3,114	4,857	5,000	4,838	3,897	3,386	2,592	1,859
g.........	2,600	2,406	2,240	2,111	1,912	1,775	1,733	1,635	1,537
X_{HMPT}....	0,308	0,407	0,523	0,611	0,700	0,800	0,912	1	
D^E........	0,029	0,712	1,067	−0,950	−0,710	−0,392	−0,074	0	
g.........	1,239	1,180	1,085	1,040	1,013	0,979	0,953	0,953	

Dans ce domaine les propriétés solvatantes du HMPT devraient être pratiquement négligeables, on peut s'attendre à une solvatation préférentielle des ions par l'eau. Au-delà, la diminution de la constante diélectrique d'excès indique la destruction progressive des agrégats d'eau remplacés par des agrégats mixtes de composition dépendant de la teneur en HMPT. Pour de faibles augmentations de X_{HMPT} en raison de la grande différence de dimension des molécules d'eau et de HMPT, Φ_{HMPT} devient très grand et le milieu semble se comporter peu différemment du HMPT lui-même.

Dans le HMPT pur, l'enthalpie de solvatation de l'eau semble même inférieure à celle trouvée dans le DMSO ($\Delta H_{sol} = -49,08$ kJ.mole^{-1}) (28), ce qui indique un pouvoir accepteur du proton encore plus grand. Ce résultat est compatible avec la différence des coefficients de transfert de l'eau à ces solvants trouvée pour les ions argent (29).

(*) Séance du 12 Avril 1976.

(1) J. JOSE, R. PHILIPPE. et P. CLÉCHET, *Can. J. Chem. Eng.*, 53, 1975, p. 88.
(2) F. FRANKS et D.J.C. IVES, *Quart. Rev.*, 20, 1966, p. 1.
(3) F. ACCASCINA, R. DE LISI et M. GOFFREDI, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1209.
(4) T.L. BROADWATER et R.L. KAY, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 3802.
(5) J. JUILLARD, J.P. MOREL et L. AVEDIKIAN, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 787.
(6) R.L. KAY et T.L. BROADWATER, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 667.
(7) J.F. CASTEEL et E.S. AMIS, *J. Chem. Eng. Data*, 19, 1974, p. 121.
(8) J.B. HOOVER, *J. Phys. Chem.* 73, 1969, p. 57.
(9) R.A. HOVERMALE. P.G. SEARS et M. K. PLUKNETT, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 1963, p. 490.
(10) R. RAYNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 532.
(11) J.P. MOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1405.
(12) J.J. LINDBERG et J. KENTTAMAA, *Suomen Kemistilehti*, 33B, 1960, p. 104.
(13) G. DOUHERET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3122.
(14) N.F. CATHERALL et A.G. WILLIAMSON, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 1971, p. 335.
(15) J. COURTOT - COUPEZ et M. L'HER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 103.
(16) J. COURTOT - COUPEZ et M. L'HER, *Comptes rendus*, 275, Série C, 1972, p. 195.
(17) O. SCIACOVELLI, L. JANELLI et A. DELLA MONICA, *Gazz. Chim. Ital*, 97, 1967, p. 1012.
(18) R.L. BENOIT et G. CHOUX, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3215.

([19]) C. Moreau et G. Douheret, *Thermochimica Acta*, 13, 1975, p. 385.

([20]) O. Ya. Samoilov, *Structure of Aqueous Electrolyte Solution and Ion Hydratation* (*Izv. Akad. Nausk S.S.S.R. Moscow*); *Die Struktur ion Wassrigen Elektrolytö*, Sungen B.G. Tenbner, Leipzig, 1961.

([21]) H.S. Frank et W.Y. Wen, *Discuss Faraday Soc*, 24, 1957, p. 133.

([22]) J.E. Dubois et H. Viellard, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 699.

([23]) J.Y. Gal et C. Moliton - Bouchetout, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 464.

([24]) C.P. Smith, *Dielectric behaviour and structure*, McGraw Hill, New-York, 1955, p. 5.

([25]) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.

([26]) F. Persin, *Thèse 3e cycle*, Montpellier, 1975.

([27]) O. Redlich et A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1948, p. 345.

([28]) F. Rallo, F. Rodante et P. Silvestroni, *Thermochimica Acta*, I, 1970, p. 311.

([29]) G. Charlot, *Chimie analytique quantitative*, Masson, Paris, 1974, p. 57.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Compensation de l'effet de charge en spectroscopie d'électrons (ESCA).* Note (*) de M[lle] **Lucette Feve**, MM. **Rémy Fontaine**, **Roger Caillat** et **Michel Cassir**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'utilisation, en spectrométrie d'électrons (ESCA) d'un porte-échantillon comportant une cavité, permet une suppression de l'effet de charge intervenant lors de l'étude des composés électriquement isolants.

L'émission de photoélectrons sous l'action d'un rayonnement X d'énergie convenable s'accompagne d'un effet de charge important lorsque le solide irradié est un isolant électrique. En effet, l'isolant oppose une barrière trop importante entre les électrons disponibles dans le porte-échantillon conducteur et la surface irradiée. Cependant, lorsqu'une fine couche d'un isolant (quelques centaines d'angströms) est formée sur un substrat conducteur, cet inconvénient disparaît : c'est le cas pour une couche d'oxyde formée à la surface d'un métal. L'existence de ce phénomène est bien connue et de nombreux travaux lui ont été consacrés. Cette charge électrique positive crée une barrière de potentiel supplémentaire pour les photoélectrons, il en résulte une diminution de la valeur mesurée de l'énergie cinétique de ces derniers pouvant atteindre plusieurs électrons-volts (1). L'effet de charge pose donc un problème difficile pour l'exploitation des spectres de photoélectrons dans le cas d'échantillons isolants.

L'élimination de la charge est recherchée soit par le dépôt d'un film conducteur très mince [(2), (3), (4)] ne masquant pas l'échantillon sous-jacent, soit par le mélange d'une poudre conductrice [(5), (6), (7)] au corps étudié préalablement broyé. Dans les deux cas, l'élimination des charges n'est pas toujours suffisante; on utilise également un canon à électrons auxiliaire, mais le dosage du flux d'électrons nécessaire reste délicat.

En maintenant l'échantillon dans son état initial, on peut également tenter de mesurer la charge dont il devient porteur. Mais des essais systématiques nous ont montré que cette charge peut varier d'un point à un autre et que la surface n'est pas rigoureusement équipotentielle; il s'ensuit qu'aucune mesure valable n'est alors possible dans ces conditions. Nous avons mis au point une technique espérimentale permettant la suppression ou une très forte diminution de l'effet de charge.

Dans tous les spectromètres de photoélectrons ESCA, l'échantillon étudié est disposé sur un porte-échantillon métallique; si les dimensions de ce dernier et le diamètre du faisceau de rayons X sont suffisants, il est lui-même le siège d'une émission de photoélectrons; parmi eux, ceux dont l'énergie cinétique est relativement faible sont disponibles pour compenser l'effet de charge qui se développe sur l'échantillon.

Si le porte-échantillon est plan ces photoélectrons sont immédiatement drainés par le champ électrique existant entre ce porte-échantillon et la fente d'entrée de l'analyseur. Par contre s'il comporte une cuvette de géométrie convenable au fond de laquelle sera disposé l'échantillon, les photoélectrons de faible énergie émis dans cette cavité pourront venir neutraliser la charge positive existant sur l'échantillon.

Les expériences décrites ci-dessous montrent qu'en opérant avec une cuvette de 3 à 4 mm de profondeur et de 8 mm de diamètre, on peut quasiment supprimer l'effet de charge qui constitue un inconvénient majeur en spectroscopie d'électrons ESCA.

Avec du chrome métallique légèrement oxydé en surface, on obtient un spectre comportant des pics doubles pour le niveau 2 *p* 3/2 et pour le niveau 2 *p* 1/2 du chrome. Une composante correspond au chrome présent en surface à l'état d'oxyde et l'autre au chrome métallique sous-jacent. Un décapage pratiqué pendant 15 mn à l'aide d'un canon à ions argon supprime la couche d'oxyde. On obtient alors un spectre ne présentant plus qu'un pic pour chacun des niveaux 2 *p* 3/2 et 2 *p* 1/2. Les pics disparus peuvent être attribués au chrome présent superficiellement sous forme d'oxyde. L'étalonnage en énergie de tous les spectres est effectué par rapport au niveau 4 *f* 7/2 de l'or pour lequel on adopte une énergie de liaison de 82,8 eV [(7), (8)]. Dans ces conditions, on trouve pour le chrome combiné à l'état d'oxyde les énergies de liaison suivantes :

Cr 2 *p* 1/2, 585,8 eV ± 0,4 eV;

Cr 2 *p* 3/2, 575,9 eV ± 0,4 eV.

Cet oxyde répond à la formule Cr_2O_3 (9); il est possible d'étudier ce composé chimique par spectrométrie de photoélectrons. De la poudre de Cr_2O_3, déposée sur un ruban adhésif lui-même collé sur un porte-échantillon classique, fournit un spectre permettant de déterminer les énergies de liaison suivantes :

588,8 eV ± 0,4 eV pour Cr 2 *p* 1/2.

et

579,0 eV ± 0,4 eV pour Cr 2 *p* 3/2.

On observe donc par rapport aux valeurs précédentes un déplacement important dû au caractère isolant du produit et du ruban adhésif utilisé. Un autre essai pratiqué avec le même produit fixé dans les mailles d'une toile métallique conductrice conduit à un déplacement du même ordre de grandeur. On a essayé de supprimer cet effet de charge, par le procédé souvent employé du mélange de la poudre isolante d'oxyde Cr_2O_3 avec une poudre conductrice de graphite; sur le spectre correspondant, on observe deux pics très larges qui peuvent chacun être décomposés en deux pics élémentaires. Deux de ces composantes correspondent à des énergies de liaison égales respectivement à celles mesurées pour les niveaux Cr 2 *p* 3/2 et Cr 2 *p* 1/2 dans l'oxyde de Cr_2O_3 formé sur le métal. Les deux autres présentent un déplacement très voisin de celui déterminé avec la poudre d'oxyde Cr_2O_3. On peut donc conclure que le contact électrique est suffisant pour certains grains de poudre d'oxyde, alors que d'autres grains restent isolés et subissent l'effet de charge. Cette technique n'est donc pas pleinement satisfaisante.

L'utilisation d'un porte-échantillon en nickel comprenant une cavité cylindrique au fond de laquelle l'oxyde Cr_2O_3 est fixé par un ruban adhésif conduit à un spectre sur lequel l'effet de charge a complètement disparu.

L'efficacité de la méthode a été éprouvée dans le cas d'un composé particulièrement isolant : le verre de silice. L'énergie de liaison du doublet non résolu Si 2 *p* 3/2-Si 2 *p* 1/2 déterminée dans une couche mince de silice (10) développée à la surface d'une lame monocristalline de silicium est de 103,3 eV ± 0,4 eV; avec un disque de verre de silice (épaisseur 1 mm) disposé sur un porte-échantillon plat, on observe une énergie de liaison de 105,1 eV affectée par l'effet de charge. On retrouve la valeur correcte en opérant sur le même échantillon placé au fond de la cavité décrite précédemment.

(*) Séance du 8 mars 1976.

(1) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G .Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Soc. Sc.*, Upsalla, 20, 1967.
(2) W. P. Dianis et J. E. Lester, *Anal. Chem.*, 45, 1973, p. 1416.
(3) D. X. Pashley, *Advances in Phys.*, 14, 1965, p. 327.
(4) M. F. Ebel et H. Ebel, *J. Elec. Spectr.*, 3, 1974, p. 169.
(5) R. Nordberg, H. Brecht, R. G. Albridge, A. Fahlman et J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, 9 1970, p. 2469.
(6) W. J. Stec, W. E. Morgan, R. G. Albridge et J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 219.
(7) D. J. Hnatowich, J. Mudis, M. L. Perbman et R. C. Ragaini, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, p. 4883.
(8) J. A. Bearden et A. F. Burr, *Rev. Med. Phys.*, 39, 1967, p. 125.
(9) P. Michel et Ch. Jardin, *Le Vide*, 167, 1973, p. 205.
(10) O. Meyer, J. Gyulai et J. W. Mayer, *Surf. Science*, 22, 1970, p. 263.

Département de Recherche et Analyse
Service d'Études analytiques,
C.E.N., B. P. n° 6,
92260 *Fontenay-aux-Roses;*

Département de Mesures physiques,
I.U.T. d'Orsay, B. P. n° 23,
91406 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur quelques particularités réactionnelles du méthylate de lithium dans une réaction de substitution nucléophile aromatique en milieu HMPT-méthanol.* Note (*) de MM. **Pierre Cayzergues** et **Constantin Georgoulis**, présentée par M. Henri Normant.

Étude de la réaction entre le dichloro-2.4 nitrobenzène et de méthylate de lithium dans un milieu très riche en HMPT (90 parties pour 10 parties de méthanol). Intervention de paires d'ions et conséquences structurales sur les produits formés.

Au cours d'un travail antérieur ([1]), certaines particularités réactionnelles des alcoolates de lithium par rapport aux autres alcoolates alcalins, avaient été relevées, notamment dans leurs réactions avec les halogénures allyliques. Du point de vue cinétique, ils sont les plus lents à réagir, et du point de vue structural, ils conduisent parfois à des éthers transposés par contribution électrophile du cation à la rupture de la liaison carbone-halogène du substrat allylique.

$$\text{CH}_2{=}\text{CH}{-}\text{CHCl}{-}\text{CH}_3 + C_2H_5OLi \xrightarrow[C_2H_5OH]{} C_2H_5O{-}\text{CH}_2{-}\text{CH}{=}\text{CH}{-}\text{CH}_3 + \text{CH}_2{=}\text{CH}{-}\text{CH}(OC_2H_5){-}\text{CH}_3$$

Des faits analogues ont été observés dans les réactions d'élimination, catalysées par une base, des méthoxy-1 acénaphtènes ([2]) où le tertiobutylate de lithium montre une nette préférence pour les éliminations *cis* par rapport aux tertiobutylates de potassium ou de césium.

Dans le cadre d'une étude générale sur la régiosélectivité d'une réaction de substitution nucléophile aromatique en fonction de l'état d'association alcoolate-cation et du milieu réactionnel, nous avons été amenés à considérer l'action du méthylate de lithium sur le dichloro-2.4 nitrobenzène en solution concentrée (C = 0,92 M) dans un mélange HMPT-méthanol 90 : 10 en volumes.

$$\text{(1-}NO_2\text{, 2-Cl, 4-Cl)}C_6H_3 + CH_3OLi \longrightarrow \text{(1-}NO_2\text{, 2-}OCH_3\text{, 4-Cl)}C_6H_3 + \text{(1-}NO_2\text{, 2-Cl, 4-}OCH_3\text{)}C_6H_3 + \text{(1-}NO_2\text{, 2-}OCH_3\text{, 4-}OCH_3\text{)}C_6H_3$$

Nous avons consigné dans la présente Note quelques observations expérimentales concernant le rôle particulier de l'alcoolate de lithium par rapport aux alcoolates des autres métaux alcalins.

En opérant à la température ambiante et avec des quantités en méthylate de lithium correspondant à la substitution d'un seul chlore, nous n'observons jamais, en fin de réaction, formation de dérivé diméthoxylé, contrairement à ce qui se passe avec le méthylate

de sodium [3] et ceux des autres métaux alcalins [4]. Il est à souligner que les rapports des concentrations choisies permettent, d'une part la compétition entre les positions ortho et para pour la première substitution, et aussi la compétition des produits monométhoxylés pour la deuxième substitution. Dans ces conditions, l'absence de dérivé diméthoxylé signifie que la transformation du produit non substitué en monosubstitué est beaucoup plus rapide que celle des mono- en di-substitué.

Or, cette transformation se fait dans les mêmes conditions de milieu et de concentration dans le cas des autres méthylates alcalins. Ce n'est donc pas le substrat aromatique qui est à incriminer, mais, soit l'alcoolate de lithium, soit le chlorure de lithium formé au cours de la réaction.

Afin de préciser le mécanisme mis en jeu, nous avons effectué un certain nombre d'essais de substitution en variant les concentrations initiales des réactifs ou bien en introduisant au départ du chlorure de lithium dans le milieu.

La variation des concentrations de 0,92 à 0,125 M a montré que le rapport ortho/para passait de 1,1 à 0,8, ce qui dénote un léger effet de dilution et une première indication d'une dissociation incomplète de l'alcoolate dans le milieu utilisé.

L'adjonction au mélange réactionnel composé du substrat dichloré (C = 0,92 M) et de méthylate de lithium (C = 0,92 M) d'une quantité équimolaire de LiCl a entraîné deux conséquences :

(*a*) une diminution notable de la vitesse de formation des dérivés monométhoxylés, 16 % seulement de produit étant formé en 15 mn, contre 79 % dans l'expérience conduite sans adjonction de sel;

(*b*) une modification de la nature des produits formés, le rapport ortho/para passant de 1,1 à 2,7 en présence de sel ajouté.

Nous avons reproduit ces expériences sur le dérivé monométhoxylé en ortho.

Nous avons constaté que 80 % de ce produit étaient transformés en disubstitué en 70 h à la température ambiante, tandis que l'adjonction au début de l'expérience d'une quantité équimolaire de chlorure de lithium bloquait pratiquement l'évolution du système. En effet, 9 % seulement de produit diméthoxylé étaient formés après 96 h.

Finalement, nous avons opposé au dichoro-2.4 nitrobenzène (C = 0,92 M) une quantité de méthylate de lithium suffisante pour la substitution des deux atomes de chlore (C = 1,84 M).

Dans le tableau suivant figurent les résultats obtenus.

TABLEAU

Temps (h)	% non substitué	% ortho monosubstitué	% para monosubstitué	% disubstitué	*o*/*p*
18........	1	50	44	5	1,1
144........	1	52	25	22	2,1

Ces valeurs montrent que le dérivé disubstitué n'apparaît que très lentement, après la transformation pratiquement totale du produit de départ en monosubstitué.

De plus, la seconde substitution, lorsqu'elle commence à se faire, a lieu de préférence aux dépens du produit possédant un chlore en ortho, le rapport ortho-para évoluant de 1,1 à 2,1.

L'ensemble de ces essais démontre l'intervention directe ou indirecte du chlorure de lithium, soit formé au cours de la réaction, soit introduit au début de la réaction.

Une longue série de tentatives n'a pas permis de mettre en évidence par ultraviolet, infrarouge et RMN, une interaction directe chlorure de lithium-substrat aromatique analogue à celle observée par Miller et Parker, avec le système azoture de sodium-fluoro-4 nitrobenzène ([5]).

Par contre, l'hypothèse de l'existence de paires d'ions, même dans un milieu très riche en HMPT, permet d'envisager l'intervention indirecte du sel provoquant par effet d'ion commun la régression de la dissociation du méthylate de lithium.

Il est à noter que des travaux antérieurs [([6]), ([7])] font état de phénomènes analogues dans le méthanol pur ou des mélanges méthanol-benzène, et que d'autres recherches très récentes ont montré que, dans le HMPT, le chlorure de lithium est entièrement dissocié ([8]).

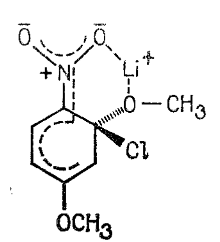
Quant à la réactivité des paires d'ions en milieu aprotique dissociant ([9]), nos résultats établissent que, pour le mélange HMPT-méthanol et la réaction de substitution nucléophile aromatique étudiés, les paires d'ions de méthylate de lithium :

(*a*) réagissent, mais moins vite, que les anions dissociés;

(*b*) conduisent de préférence au dérivé ortho monosubstitué;

(*c*) permettent difficilement le passage du dérivé monométhoxylé en diméthoxylé, et lorsque cela se fait, c'est à partir du seul dérivé chloro-2 méthoxy-4 nitrobenzène.

Cette situation est probablement due à une stabilisation de l'état de transition par solvatation interne du type [([10]), ([11])] :



s'accompagnant d'un allègement de la contrainte stérique entre le groupe NO_2 et le chlore.

Ces deux facteurs ne pouvant entrer en jeu pour le dérivé méthoxy-2 chloro-4 nitrobenzène, la paire d'ions est incapable d'accomplir la substitution.

L'extension de cette étude à d'autres alcoolates est en cours.

(*) Séance du 12 avril 1976.

(1) S. Czernecki, C. Georgoulis et C. Prevost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3088.
(2) D. H. Hunter et D. J. Sherring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2349.
(3) P. Cayzergues et C. Georgoulis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1891.
(4) P. Cayzergues, Résultats non publiés.

(5) J. Miller et A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 117.

(6) J. D. Reinheimer, W. F. Kieffer, S. W. Frey, J. C. Cochran et E. W. Barr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 164.

(7) J. D. Reinheimer, J. T. Gerig et J. C. Cochran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2873.

(8) J. Mayer, V. Gutmann et A. Ludsinska, *Monatsh. Chem.*, 104, 1973, p. 1045.

(9) F. Guibe et G. Bram, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 947.

(10) Sekiguchi, Masuda, kimura, Seino, Sawaguchi et Matsui, *Kogyo, Kagaku Zasshi*, 73, 1970, p. 516.

(11) F. Del Cima, G. Biggi et F. Pietra, *J. Chem. Soc.* (London), Perkin II, 1973, 55.

Laboratoire de Cinétique
et Mécanismes de Réactions Organiques,
C.N.R.S., E.R. 84,
associée à l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
Tour 54-55,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Nouvelle préparation des acétylcyclènes à partir de cyclanones.* Note (*) de MM. **Michel Montury** et **Jacques Gore**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroboration de quatre acétylénamines aisément obtenues à partir de cyclanones, suivie du traitement de l'organoborane par l'acide acétique, conduit aux acétylcyclènes avec des rendements de 70 à 80 %.

Divers travaux ont été consacrés ces dernières années à l'hydroboration des énamines de cyclanones. Borowitz et Williams ([1]) d'une part, Barieux et l'un d'entre nous ([2]) d'autre part, ont montré que l'oxydation (H_2O_2, HO^-) de l'aminoborane intermédiaire conduit au β-aminoalcool *trans*. Par ailleurs, Lewis et Pearce ([3]) en traitant ce même aminoborane par l'acide propionique au reflux, ont obtenu l'alcène résultant d'une « désaminoboration ».

R R N (CH2)n —BH3→ R R N BH2 (CH2)n —H2O2, HO⁻→ R R N OH (CH2)n ; —C2H5CO2H→ (CH2)n

Très récemment ([4]) Froborg et coll. ont montré que des aminoesters de type **1** pouvaient être convertis en esters conjugués **2** en utilisant la même séquence réactionnelle, hydroboration suivie de désaminoboration; dans leur cas, l'étape d'élimination était le plus souvent spontanée.

N CO2Et (CH2)n **1** ——→ CO2Et (CH2)n **2**

Dans le but de préparer divers acétylcyclènes, nous avons entrepris l'étude de la séquence suivante :

O R **3** ——→ N O CH3 R **4** —1) BH3 THF 2) R-CO2H→ O R **5**

en partant de trois cyclohexanones diversement substituées et de la cyclopentanone (tableau). Compte tenu du fait qu'une fonction cétone est beaucoup plus réactive qu'une fonction ester vis-à-vis du diborane ([5]), le succès de la transformation de **4** en **5** était hypothétique.

1° Les acétylénamines **4** ont été préparées par réaction des pyrrolidinocyclohexènes et du pyrrolidinocyclopentène avec le chlorure d'acétyle. Cette réaction, menée dans le

benzène (reflux 12 h) en présence de triéthylamine conduit à des produits bruts assez propres pour être utilisés sans purification; la distillation de ces produits se traduit d'ailleurs par une décomposition importante qui abaisse le rendement sauf dans le cas de l'énamino-cétone cyclopentanique où un produit distillé ($É_{0,2}$ = 100-110°) a pu être obtenu avec un rendement de 86 %. Il faut noter que certaines de ces acétylénamines avaient déjà été obtenues ([6]) en utilisant des conditions expérimentales différentes qui donnent, d'après nous, de moins bons résultats.

TABLEAU

cétone de départ **3**		acétylcyclène **5**		Rdt global **3**→**5** %
3a	R=H	**5a** R=H	Eb_{12}=80-83°	60
3b	R=CH_3	**5b** R=CH_3	Eb_{12}=100-102°	58
3c	R=tBu	**5c** R=tBu	F=55°	62
3d		**5d**	Eb_{12}=65-68°	73

2° Ces acétylénamines **4** ont été hydroborées 12 h à 0° dans le THF en utilisant un léger excès de BH_3 (1,2 à 1,5 mole par mole de **4**). L'organoborane intermédiaire ne se décompose pas au reflux du THF ou de l'acétate d'éthyle comme dans le cas des boranes dérivés d'énamino-esters **1** (4). Au reflux de l'acide acétique (1 à 2 h), il est par contre intégralement transformé en cétone conjuguée **5** isolée par distillation (**5** *a*, *b*, *d*) ou chromatographie sur colonne (**5** *c*) et identifiée à l'aide de ses spectres infrarouge, RMN et de masse. Contrairement à ce qui avait été observé par Froborg et coll. ([4]), la réaction marche aussi bien en série cyclopentanique qu'en série cyclohexanique.

L'obtention des cétones conjuguées **5** prouve que, dans les conditions employées pour l'hydroboration, le groupement cétone de **4** n'est pas touché. Cependant, l'utilisation de quantités plus importantes de diborane ou l'allongement des temps de réaction se traduit par l'obtention de quantités variables de l'acétate **6**.

3° A titre de comparaison, la même séquence a été appliquée mais sans succès à l'énaminocétone **7** préparée selon ([7]) dans le but d'obtenir l'α-méthylène cyclohexanone **8**. Il semble que cette cétone ne résiste pas au reflux de l'acide acétique nécessaire pour effectuer la désaminoboration, le produit de réaction étant principalement formé de composés cétoniques lourds qui n'ont pas été identifiés.

OAc CH CH_3 R **6**

O N **7**

O CH_2 **8**

En conclusion, la méthode ici décrite constitue une voie nouvelle pour passer d'une cyclanone à un acétylcyclène qui se différencie de la séquence éthynylation suivie d'une réaction de Rupe :

O
HO
H^+
O CH$_3$
R R R

par le fait que, sur les cétones substituées, elle introduit le groupe acétyle sur le carbone α de la cétone de départ.

(*) Séance du 26 avril 1976.
(1) I. J. Borowitz et G. J. Williams, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 4157.
(2) J. J. Barrieux et J. Gore, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1649 et 3978.
(3) J. W. Lewis et A. A. Pearce, *J. Chem. Soc.*, (B), 1969, p. 863.
(4) J. Froborg, G. Magnusson et S. Thoren, *Tetrah. Letters*, 1975, p. 1621.
(5) G. M. L. Cragg, *Organoboranes in Organic Synthesis*, M. Dekker, New York, 1973.
(6) (*a*) G. Opitz et E. Tempel, *Annalen Chem.*, 1966, p. 699; (*b*) F. P. Colonna, G. Pitacco et E. Valentin, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 5481.
(7) R. Jacquier et G. Maury, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 320.

Laboratoire de Chimie organique
(*E.R.A. n°* 611),
Université Claude-Bernard,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Évolution des stérols et des alcools triterpéniques au cours de la maturation des fruits de l'Olivier.* Note (*) de MM. **Charles Paquot** et **Habib Kallel,** présentée par M. Georges Champetier.

Étude des variations des teneurs en stérols et en alcools triterpéniques des huiles extraites des fruits de l'Olivier au cours de la lipogenèse. Mise en évidence de la cyclisation du squalène en cycloarténol *via* l'époxy-2.3 squalène.

Divers auteurs ont déjà examiné la composition qualitative, et parfois quantitative, des alcools triterpéniques et des stérols présents dans l'huile d'Olive du commerce, c'est-à dire provenant de fruit mûrs. Ils ont toujours mis en évidence la β-amyrine, le butyrospermol, le cycloarténol et le 24-méthylène cycloartanol parmi les alcools triterpéniques, tandis que le β-sitostérol représente de l'ordre de 90 p. cent des stérols, le plus important des autres étant le campéstérol. Par contre aucune étude n'avait été faite jusqu'ici sur l'évolution de tels composés au cours de la maturation des fruits de l'Olivier.

Dans un travail précédent ([1]) nous avons abordé le problème de l'évolution de la fraction hydrocarbures polyéniques présents dans l'insaponifiable de l'huile d'Olive au fur et à mesure de la lipogenèse, et montré en particulier que l'époxy-2.3 sqalène était présent au début et disparaissait progressivement.

Il était donc utile d'examiner les fractions alcools triterpéniques et stérols des divers échantillons d'huile correspondants.

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour les hydrocarbures polyéniques, en rappelant que les analyses sont effectuées sur des huiles enrichies en leur fraction insaponifiable par une extraction liquide-liquide ([2]), extraction qui concentre 91 p. cent de l'insoponifiable total dans 12,6 p. cent des glycérides initialement présents. Les résultats obtenus pour les 2 variétés d'Olive Aglandau et Salonenque sont résumés par la figure 1 pour les stérols (le stigmastérol étant pratiquement absent), et par la figure 2 pour les alcools triterpéniques, avec en abscisses le numéro des prélèvements (effectués de 15 jours en 15 jours) ([3]) et en ordonnées les pourcentages par rapport à l'insaponifiable total, en précisant que les identifications des divers composés ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (dérivés triméthylsilylés).

L'examen de la figure 1 conduit aux remarques suivantes :

— au cours de la lipogenèse la teneur en β-sitostérol dans l'insaponifiable total commence par décroître, passe par un minimum, puis croît jusqu'à une valeur voisine de celle de départ;

— au cours de la lipogenèse la teneur en campéstérol croît très légèrement (de 0,25 à 0,30 p. cent pour Salonenque, et de 0,57 à 0,68 p. cent pour Aglandau);

— Aglandau (variété d'Olive pour l'huilerie) a toujours une proportion de β-sitostérol un peu plus importante que Salonenque (variété pour Olives de table);

— Salonenque contient constamment environ 2 fois moins de campéstérol que Aglandau, ce qui peut peut-être permettre de distinguer les huiles extraites des variétés d'Olives pour l'huilerie de celles éventuellement extraites des variétés pour Olives de table;

— Les valeurs absolues ainsi obtenues diffèrent parfois de celles indiquées antérieurement par divers auteurs, notamment par Karleskind ([4]) pour une variété d'Olive non définie, l'origine de ces différences pouvant provenir du fait que nos analyses ont été effectuées sur des huiles enrichies en insaponifiable.

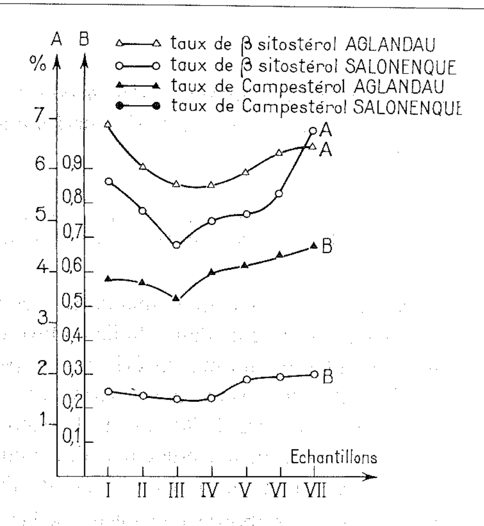


Fig. 1. — Variation du taux des stérols au cours de la lipogenèse.

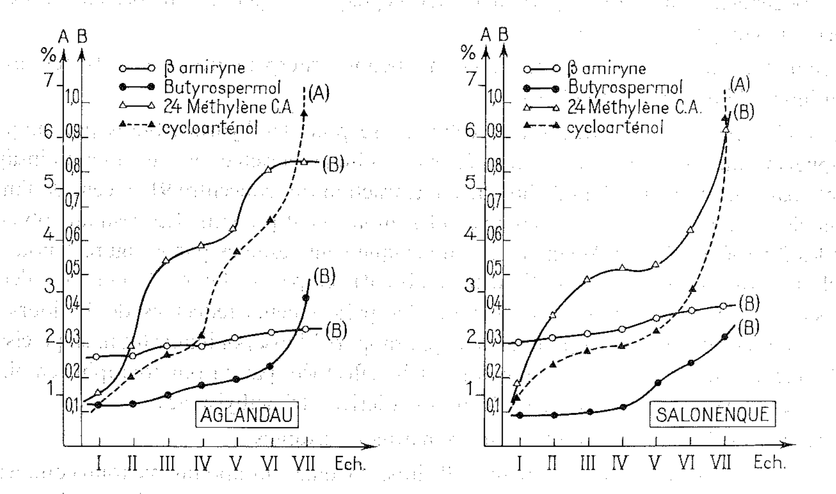


Fig. 2. — Variation du taux des alcools terpéniques au cours de la lipogenèse.

La figure 2 montre que, parmi les 4 alcools triterpéniques usuels la β-amyrine est présente en proportion à peu près constante tout au long de la lipogenèse (0,3 à 0,4 p. cent de l'insaponifiable total). Par contre les 3 autres alcools triterpéniques voient leur concentration augmenter très fortement au cours de celle-ci, et tout particulièrement à l'approche de la maturité. Ainsi entre le premier et le septième prélèvement la concentration en butyrospermol est multipliée par 4, celle en 24-méthylène cycloartanol par 5, et celle en cycloarténol par environ 7. Il y a aussi lieu de noter que ce cycloarténol est toujours l'alcool triterpénique le plus abondant, puisqu'il représente 1 p. cent de l'insaponifiable total au début, et près

de 7 p. cent à la fin de la maturation, alors que le total des 3 autres alcools ne varie que de 0,5 à 1,7 p. cent.

Il y a lieu de rapprocher ces constatations de celles effectuées antérieurement ([1]), à savoir que, d'une part le squalène est constamment le constituant principal de l'insaponifiable avec une teneur représentant environ 80 p. cent de celui-ci, et d'autre part que l'époxy-2.3 squalène est présent à une teneur de 5,5 p. cent au début de la lipogenèse, et que cette teneur décroît constamment pour s'annuler vers la fin de celle-ci.

Or il a été démontré [([5]), ([6])] que, pour le règne animal, le squalène est cyclisé en lanostérol *via* l'époxy-2.3 squalène, et que ce lanostérol conduit au cholestérol par des déméthylations. Pour le règne végétal, Ourisson et coll. ([7]) ont prouvé *in vitro* que le squalène est cyclisé en cycloarténol (et non en son isomère le lanostérol), toujours *via* l'époxy-2.3 squalène, et que ce cycloarténol est le précurseur des divers stérols végétaux par une série de méthylations par la méthionine sur le carbone 24 et d'éliminations de groupes méthyle sur les cycles par oxydation (comme pour le passage du lanostérol au cholestérol). Barbier ([8]) a déjà expliqué ces mécanismes.

Nos résultats confirment donc ceux-ci : au cours de la lipogenèse de l'Olive, étudiée pour la première fois *in vivo*, la teneur en époxy-2.3 squalène décroît constamment, alors que celle en cycloarténol croît de façon très importante, et que celles du 24-méthylène cycloartanol et du butyrospermol croissent aussi, tout en restant nettement inférieures à celle du cycloarténol. Il apparaît donc bien que, dans le cas de la maturation de l'Olive, le squalène est cyclisé en cycloarténol *via* l'époxy-2.3 squalène, et que ce cycloarténol est le précurseur des divers autres constituants de l'insaponifiable.

(*) Séance du 29 mars 1976.

([1]) C. Paquot et H. Kallel, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 179.
([2]) H. Kallel, *Rev. Franç. Corps Gras*, 22, 1975, p. 269.
([3]) C. Paquot et H. Kallel, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 137.
([4]) A. Karleskind, *Rev. Franç. Corps Gras*, 15, 1968, p. 379.
([5]) J. Willett, K. Sharpless, K. Lord, E. Van Tamelen et R. Clayton, *J. Biol. Chem.*, 242, 1967, p. 4182.
([6]) P. Dean, P. Ortiz de Montellano, K. Bloch et E. Corey, *J. biol. Chem.*, 242, 1967, p. 3014.
([7]) P. Benveniste, L. Hirth et G. Ourisson, *Phytochem.*, 5, 1966, p. 31.
([8]) M. Barbier, *Rev. Franç. Corps Gras*, 13, 1966, p. 331.

C.N.R.S.,
2, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le polycarpol, nouveau triterpène isolé de* Polyalthia oliveri *Engl. et de* Meiocarpidium lepidotum *Engl. et Diels, Annonacées.* Note (*) de

Mlle **Michèle Hamonnière**, MM. **Alain Fournet**, **Michel Lebœuf**, **Armand Bouquet** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

A partir de deux Annonacées, *Polyalthia oliveri* Engl. et *Meiocarpidium lepidotum* Engl. et Diels a été isolé un nouveau triterpène, le polycarpol, auquel est attribuée la structure de l'hydroxy-15 α agnostérol. Le caractère inattendu de la présence de ce composé chez des végétaux supérieurs est discuté.

Polyalthia oliveri Engl. et *Meiocarpidium lepidotum* Engl. et Diels sont deux Annonacées originaires d'Afrique tropicale [(1) à (3)]. L'étude de l'extrait éthéro-pétroléique des écorces de tronc du premier, des écorces de tronc et des écorces de racines du second, a permis d'isoler un composé triterpénique apparemment nouveau pour lequel est proposé le nom de *polycarpol*. Celui-ci est isolé, avec un rendement d'environ 0,5 p. cent, par chromatographie de l'extrait éthéro-pétroléique sur colonne de gel de silice et élution par le mélange benzène-chloroforme 50 : 50 (*v*/*v*). Dans la présente Note, sont décrits les résultats conduisant à proposer pour le polycarpol **1** la structure dihydroxy-3 β, 15 α lanostatriène-7.9 (11).24 ou hydroxy-15 α agnostérol.

Le polycarpol **1** cristallise du méthanol en fines aiguilles incolores; F 173-174°; $[\alpha]_D + 90°$ (chloroforme, $c = 1$); ultraviolet [éthanol, *nm* (log ε)] : 237 (4,13), 244 (4,16), 253 (3,97); infrarouge (KBr) : 3 400 cm^{-1} (alcool) et 820 cm^{-1} (double liaison trisubstituée). La formule brute $C_{30}H_{48}O_2$, déduite de l'analyse centésimale, est confirmée par spectrométrie de masse ($M^+ = 440$); elle suggère pour le polycarpol une structure triterpénique qui est confirmée par l'aspect général du spectre de RMN (tableau); le spectre de masse présente en outre des fragmentations remarquables à *m*/*e* 425 (M − 15), 422 (M − 18), 407 (M − 15 − 18), 389 (M − 15 − 18 − 18), 382, 368, 355, 329, 327 (M − 113), 313, 311.

La fragmentation à *m*/*e* 327 (M − 113) (4), ainsi que l'existence en RMN du multiplet d'un proton oléfinique à $5{,}10.10^{-6}$ et de deux singulets à 1,60 et $1{,}69.10^{-6}$ attribuables à deux méthyles vinyliques, montrent la présence d'une chaîne latérale iso-octénylique C_8H_{15} comportant un groupe terminal isopropylidène. Le polycarpol possède trois doubles liaisons hydrogénables; cependant, l'une d'entre elles seulement, celle située en 24 − 25, s'hydrogène facilement; les deux autres sont très résistantes à l'hydrogénation et le spectre ultraviolet révèle qu'elles font partie d'un système diénique conjugué hétéroannulaire. La position des maximums d'absorption est caractéristique d'un système diénique-7.9 (11) dans un noyau lanostane et permet d'éliminer un squelette euphane [(5), (6)].

L'examen du spectre infrarouge du polycarpol montre que les deux oxygènes n'appartiennent pas à des carbonyles, mais que au moins l'un d'entre eux est sous forme d'hydroxyle. La présence sur le spectre de masse de pics à *m*/*e* 422 ($M - H_2O$), 407 ($M - CH_3 - H_2O$) et 389 ($M - CH_3 - 2\,H_2O$) suggère l'existence de deux groupes hydroxy; la confirmation en est apportée par l'acétylation et par l'oxydation du polycarpol, conduisant respectivement à un dérivé diacétylé **2** et à un dérivé dicétonique **3**.

TABLEAU

Signaux RMN du polycarpol et de ses dérivés diacétylé et dicétonique ([a])

	Polycarpol **1**	Dérivé diacétylé **2**	Dérivé dicétonique **3**
CH_3 18	0,60 (s)	0,65 (s)	0,68 (s)
CH_3 19, 21 et 32	0,88-0,95	0,90-0,98	1,05-1,25
CH_3 30 et 31	1,00 (s)	1,00 (s)	1,06 (s)
CH_3 26 et 27	1,60 et 1,69 (2 s)	1,59 et 1,67 (2 s)	1,62 et 1,71 (2 s)
$OCOCH_3$ 3 β et 15 α	–	2,06 et 2,09 (2 s)	–
H 3 α	3,24 (m) ([b])	4,53 (m) ([b])	–
H 15 β	4,30 (m) ([b])	4,90-5,60 (m)	–
H 24	5,10 (m)		5,07 (m)
H 11	5,31 (m)		5,37 (m)
H 7	5,88 (m)		6,90 (m)

([a]) Spectres de RMN enregistrés sur « Varian T 60 ». Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par millon, référence TMS, 0; s, singulet; m, multiplet.

([b]) Multiplet à aspect de triplet mal résolu.

L'interprétation du spectre de RMN du polycarpol permet de placer en 3 β le premier hydroxyle : le proton géminé résonne en effet sous forme d'un triplet à $3{,}24.10^{-6}$ dont la position et l'aspect sont caractéristiques d'un proton 3 α axial ([7]). Le polycarpol est donc un dérivé hydroxylé de l'agnostérol [hydroxy-3 β lanostatriène-7.9 (11).24]. D'après le spectre de masse, la deuxième fonction alcool ne peut pas être portée par la chaîne latérale (pic à m/e 327 = M – 113), mais seulement par le noyau tétracyclique. Le spectre infrarouge du dérivé dicétonique **3** présente deux bandes intenses à 1 720 et 1 740 cm^{-1}; la première, due à une cyclohexanone, provient de la cétone en 3; la seconde correspond à une cyclopentanone; par conséquent le deuxième alcool du polycarpol se trouve sur le cycle D, soit en 15, soit en 16.

Le déplacement important, en RMN, du signal du proton oléfinique en 7 observé chez les dérivés diacétylé **2** et dicétonique **3**, laisse supposer une influence du deuxième carbonyle sur ce proton; or l'examen des modèles Dreiding montre que cette influence n'est possible que si le deuxième hydroxyle du polycarpol est en 15. Cette hypothèse est confirmée par le calcul de la différence de rotation moléculaire entre le dérivé dicétonique **3** et l'agnostérone [céto-3 lanostatriène-7.9 (11).24]; celle-ci est positive : $\Delta [M]_D$ 327° – 198° = + 129°, ce qui est en parfait accord avec la localisation en 15 du deuxième carbonyle de **3** et incompatible avec la position 16 [([8]), ([9])].

La configuration de l'hydroxyle en 15 se déduit également du calcul de la différence de rotation moléculaire entre le polycarpol et l'agnostérol; celle-ci est positive : $\Delta [M]_D$ 396° – 292° = + 104°, ce qui est caractéristique d'une configuration 15 α [([8]), ([9])].

Le polycarpol est donc le dihydroxy-3 β, 15 α lanostatriène-7.9 (11).24 ou hydroxy-15 α agnostérol. L'isolement de ce nouveau triterpène est intéressant pour plusieurs raisons.

Habituellement, les dérivés du lanostadiène-7.9 (11) sont considérés comme des artefacts résultant de l'autoxydation des dérivés correspondants du lanostène-8 dont ils sont d'ailleurs difficilement séparables [([6]), ([7]), ([9])]. Or, dans notre cas, il n'a pas été possible de mettre en évidence le composé ène-8 correspondant au polycarpol.

D'autre part, le cycle D des triterpènes tétracycliques est habituellement peu fonctionnalisé; et jusqu'à une date récente les seuls produits naturels substitués étaient des dérivés hydroxylés en 16 ([6]); on connaît maintenant quelques produits hydroxylés en 15 possédant le squelette du lanostane [([9]), ([10])] ou de l'éburicane [([8]), ([11])]. Le polycarpol constitue donc un nouveau membre du groupe des dérivés hydroxy-15 du lanostane qui ne compte jusqu'ici que deux représentants.

1, R = H : polycarpol;
2, R = Ac : dérivé diacétylé;

3, dérivé dicétonique.

De plus, ces produits ont tous été isolés à partir de champignons : le polycarpol est donc le premier exemple de dérivé hydroxy-15 du lanostane rencontré chez des végétaux supérieurs. On pourrait supposer qu'il résulte d'une contamination fongique du végétal étudié, sa structure diénique-7.9 (11) étant aussi un élément en faveur de cette hypothèse. Toutefois le polycarpol ne comporte pas la fonction carboxylique en 21, caractéristique de ces triterpènes fongiques; de plus l'existence du polycarpol vient également d'être reconnue chez une troisième Annonacée, *Pachypodanthium confine* Engl. et Diels ([12]). La présence de ce polycarpol, dans plusieurs lots de trois Annonacées, récoltés en des pays différents et à des époques différentes, tend donc à infirmer l'hypothèse d'une infestation fongique responsable de la genèse du polycarpol.

Il sera intéressant de rechercher si ce polycarpol existe chez d'autres Annonacées et s'il constitue un élément utilisable en chimiotaxinomie.

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) A. Aubréville, *La Flore forestière de la Côte-d'Ivoire*, 2e éd., Paris, 1, 1959, p. 119.

(2) Mme A. Le Thomas, *La Famille des Annonacées*, in *Flore du Gabon* de A. Aubréville, Paris, 16, 1969, p. 199 et 265.

(3) R. Fries, *Annonaceae*, in *Natur. Pfl. Familien de* A. Engler, 17 a II, 1960, p. 91 et 93.

(4) H. Budzikiewicz, in *Biochemical Applications of Mass Spectrometry* de G. R. Waller, Wiley-Interscience, 1972, p. 259.

(5) D. H. R. Barton, J. F. Ghie, M. K. Pradhan et S. A. Knight, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 876.

(6) G. Ourisson et P. Crabbé, *Les Triterpènes tétracycliques*, Paris, 1964.

(7) A. Kanematsu et S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.*, 18, 1970, p. 779.

(8) J. Fried, P. Grabowich, E. F. Sabo et A. I. Cohen, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2297.

(9) W. Lawrie, J. McLean et J. Watson, *J. Chem. Soc.*, C, 1967, p. 1776.

(10) R. C. Cambie, R. N. Duve et J. C. Parnell, *N. Z. J. Sc.*, 15, 1972, p. 200.

(11) C. G. Anderson, W. W. Epstein et G. Van Lear, *Phytochem.*, 11, 1972, p. 2847.

(12) F. Bévalot, M. Leboeuf et A. Cavé, Travaux en cours.

Laboratoire de Matière Médicale,
Faculté de Pharmacie,
92290 *Châtenay-Malabry*
et
Centre O.R.S.T.O.M. de Brazzaville,
République populaire du Congo.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des enthalpies de formation de chlorures doubles* $CuCl_2$, 2MCl *et de leurs hydrates par calorimétrie de dissolution.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Reggiani** et **Jean Bernard,** présentée par M. Georges Champetier.

Les enthalpies standard de formation des chlorures doubles $CuCl_2$, 2 MCl et $CuCl_2$, 2 MCl, 2 H_2O (M représentant K, Rb et NH_4) sont déduites des mesures calorimétriques de l'enthalpie de dissolution dans l'eau à 25°C.

La connaissance des enthalpies de formation permet ultérieurement d'accéder aux valeurs des énergies réticulaires des composés $CuCl_2$, 2 MCl.

1. Principe des mesures. — Considérons les réactions :

$$A.CuCl_2,\ 2\,H_2O_{(c)}+2\,MCl_{(c)} \rightarrow CuCl_2,\ 2\,MCl_{(c)}+2\,H_2O_{(1)},$$

$$B.CuCl_2,\ 2\,H_2O_{(c)}+2\,MCl_{(c)} \rightarrow CuCl_2,\ 2\,MCl,\ 2\,H_2O_{(c)},$$

M représentant K – Rb ou NH_4.

La connaissance des enthalpies standard de formation de $CuCl_2$, 2 $H_2O_{(c)}$, $MCl_{(c)}$ et de $H_2O_{(1)}$ et la mesure des enthalpies des réactions ΔH_A et ΔH_B permettent d'accéder aux enthalpies standard de formation des composés $CuCl_2$, 2 $MCl_{(c)}$ et $CuCl_2$, 2 MCl, 2 $H_2O_{(c)}$, en effet :

$$\Delta H_f^0(CuCl_2,\ 2\,MCl_{(c)}) = \Delta H_f^0(CuCl_2,\ 2\,H_2O_{(c)})+2\,\Delta H_f^0(MCl_{(c)})-2\,\Delta H_f^0(H_2O_{(1)})+\Delta H_A,$$

$$\Delta H_f^0(CuCl_2,\ 2\,MCl,\ 2\,H_2O_{(c)}) = \Delta H_f^0(CuCl_2,\ 2\,H_2O_{(c)})+2\,\Delta H_f^0(MCl_{(c)})+\Delta H_B.$$

Il est possible de déterminer de manière indirecte l'enthalpie de ces réactions en dissolvant les réactifs et les produits de façon à aboutir à un même état final. La différence entre les deux enthalpies de dissolution représente l'enthalpie de la réaction.

2. Détermination des enthalpies de formation. — Les enthalpies de réaction ont été déterminées à l'aide d'un calorimètre réalisé par nos soins ([1]) selon un mode opératoire qui a été décrit dans une Note précédente ([2]). Les mesures effectuées à cette occasion ont permis de montrer que les valeurs obtenues ne sont entachées d'aucune erreur systématique et que la précision est voisine de 1 %.

Toutefois, dans ce cas précis, une précaution supplémentaire est à observer. En effet, l'examen aux rayons X montre que $CuCl_2$, 2 H_2O et MCl réagissent dès le broyage à froid; aussi, il est nécessaire d'éviter tout contact entre les deux poudres avant dissolution.

Nous avons mesuré, à 25°C, par dissolution simultanée dans l'eau des réactifs et des produits en proportions stœchiométriques les enthalpies des réactions A et B. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I :

TABLEAU I

M	ΔH_A (cal. mole^{-1})	ΔH_B (cal. mole^{-1})
K........	4 480 ± 50	− 1 530 ± 40
Rb.......	1 380 ± 40	− 6 560 ± 80
NH_4.....	7 740 ± 60	− 3 410 ± 50

De ces valeurs, il est donc possible de déduire les enthalpies standard de formation des six composés à 25°C.

Nous avons fait figurer dans le tableau II les valeurs des enthalpies de formation nécessaires aux calculs et dans le tableau III les enthalpies de formation des chlorures déduites de nos mesures.

TABLEAU II

	ΔH_0^f (kCal. mole^{-1}) 25°C	
$H_2O_{(l)}$.............	− 68,315	(3)
$CuCl_2$, 2 $H_2O_{(c)}$......	− 196,3	(3)
$KCl_{(c)}$..............	− 104,18	(4)
$RbCl_{(c)}$.............	− 102,9	(4)
$NH_4Cl_{(c)}$............	− 75,15	(3)

TABLEAU III

	ΔH_0^f (kCal. mole^{-1}) 25°C
$CuCl_2$, 2 KCl..........	− 263,55
CuC_2l, 2 KCl, 2 H_2O...	− 406,19
$CuCl_2$, 2 RbCl.........	− 264,09
$CuCl_2$, 2 RbCl, 2 H_2O..	− 408,66
$CuCl_2$, 2 NH_4Cl.......	− 202,23
$CuCl_2$, 2 NH_4Cl, 2 H_2O.	− 350,01

Il est difficile d'indiquer l'incertitude absolue qui existe sur ces valeurs car, à la dispersion de nos mesures, doit s'ajouter celle des enthalpies du tableau II. Or, ces incertitudes sont mal définies et leur valeur n'est pas encore publiée.

3. — DISCUSSION. — Il est intéressant de recalculer à partir de ces valeurs les enthalpies d'hydratation par l'eau liquide des chlorures doubles anhydres afin de les comparer avec les valeurs déterminées expérimentalement (2). Le tableau IV rassemble les résultats.

TABLEAU IV

	ΔH_{calc} (cal. mole^{-1})	ΔH_{mes} (cal. mole^{-1})
$CuCl_2$, 2 KCl........	− 6 010	− 5 970 ± 60
$CuCl_2$, 2 RbCl.......	− 7 940	− 7 890 ± 70
$CuCl_2$, 2 NH_4Cl.....	− 11 150	− 11 120 ± 140

On constate un excellent accord entre ces valeurs.

D'autre part, on trouve dans les tableaux déjà cités (3) les enthalpies standard de formation de $CuCl_2$, 2 NH_4Cl et $CuCl_2$, 2 NH_4Cl, 2 H_2O. Les valeurs indiquées, à savoir

respectivement — 203,3 kcal.mole^{-1} et — 351,8 kcal.mole^{-1}, sont voisines de celles que nous avons déterminées. Toutefois, l'enthalpie d'hydratation calculée à partir de ces données est de — 11 870 cal. Cette valeur est nettement supérieure tant à la valeur obtenue par calorimétrie de dissolution qu'à celle déduite, par ailleurs, des mesures de tension de vapeur ([5]). Ceci montre que nos résultats sont plus proches des valeurs les plus probables de ces enthalpies de formation.

4. Obtention des énergies réticulaires. — Nous avons calculé l'énergie réticulaire des composés $CuCl_2$, 2 MCl au moyen d'un cycle de Born-Haber en utilisant les enthalpies standard de formation déterminées précédemment.

Les valeurs utilisées pour les calculs et tirées de la littérature figurent ci-après. Elles sont exprimées en kcal.mole^{-1} et ont été établies à 25°C. Nous désignerons par U l'énergie réticulaire.

$$U(KCl) = -170 \, [(^{6}), (^{7})],$$

$$U(RbCl) = -163 \, [(^{6}), (^{7}), (^{8})],$$

$$U(NH_4Cl) = -167 \, (^{9}),$$

$$\Delta H_f^0 (Cl^- \, g) = -58{,}8 \, (^{3}),$$

$$\Delta H_f^0 (Cu^{2+} \, g) = 729{,}9 \, (^{3}).$$

D'où l'on obtient

$$U(CuCl_2, 2\,KCl) = -1\,007 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$U(CuCl_2, 2\,RbCl) = -996 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

$$U(CuCl_2, 2\,NH_4Cl) = -999 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

On constate que ces énergies réticulaires ont des valeurs voisines ce qui paraît indiquer que les composés sont isotypes. De plus, les écarts lorsqu'on passe de K^+ à Rb^+ et à NH_4^+ varient dans le même sens que pour les chlorures simples correspondants. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse émise par Bouzat et Chauvenet ([10]) qui admettent l'existence, dans ces chlorures doubles, de l'anion complexe $CuCl_4^{2-}$. Il n'est pas possible de préciser davantage la nature des liaisons existant dans ces composés en l'absence d'une connaissance précise de leur structure.

(*) Séance du 26 avril 1976.

([2]) J.-C. Reggiani, G. Cudey et J. Bernard, *J. Chim. Phys.*, n° 2, 1973, p. 292.
([2]) J.-C. Refgiani, J. Bernard et R. Perret, *Comptes rendus*, 282, sétie C, 1976, p. 257.
([3]) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (*Nat. Bur. Stand.*, Technical Notes 270-3 et 4).
([4]) *Slected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (*Nat. Bur. Stand.*, 1952, Circ. 500).
([5]) R. Perret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3190.
([6]) V. Hovi et K. Mansika, *Ann. Univ. Turku*, I, n° 40, série A, 1960, p. 3.
([7]) R. H. Stokes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (6), 1964, p. 982.
([8]) M. N. Sharma et M. P. Madan, *Indian J. Phys.*, 38 (5), 1964, p.2 31.
([9]) M. N. Sharma et M. P. Madan, *Indian J. Phys.*, 38 (6), 1964, p. 305.
([10]) A. Bouzat et E. Chauvenet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1929, p. 913.

Laboratoire de Chimie physique,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon.*

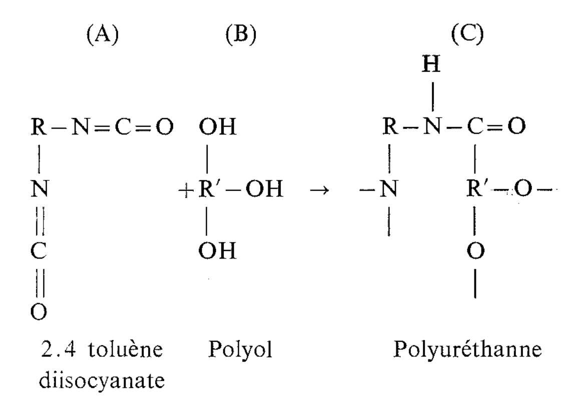
CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption d'ions calcium sur des films de polyuréthanne* (1). Note (*) de M. **Adam Baszkin**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour déterminer le taux de sites polaires sur des films de polyuréthanne cuit à la température de 60°C, la méthode d'adsorption d'ions radioactifs $^{45}Ca^{++}$ a été utilisée. Les isothermes d'adsorption du calcium effectuées à pH = 11 montrent que le taux de sites C=O est inversement proportionnel au temps de cuisson du film.

Ce travail se situe dans le cadre d'une étude sur la relation entre la composition chimique de la surface d'un polymère et ses propriétés thermodynamiques d'adhésion (2).

Le but des mesures effectuées est de déterminer sur un film de polyuréthanne coulé, la densité superficielle de groupements fonctionnels, qui est un des facteurs déterminant l'adhésion entre deux films de polyuréthanne.

EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS. — Les films de polyuréthanne sont préparés à partir d'un mélange diisocyanate-polyol; la polymérisation s'effectue selon le schéma :



On mélange soigneusement, à la main, 100 parties de produit A avec 13,65 parties de produit B. Le mélange ainsi préparé est ensuite dégazé pendant 15 mn sous vide. Pour couler les films, on utilise le dispositif pour la chromatographie sur couches minces. Le film uniforme ainsi obtenu sur les plaques de verre, d'une épaisseur d'environ 50 μ est cuit à 60°C dans l'étuve. Le produit final est un polyuréthanne, haut polymère tridimensionnel. Après la cuisson les films de polyuréthanne sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce et les échantillons circulaires de 7 cm^2 sont utilisés pour le dosage de sites superficiels.

Le dosage est effectué à l'aide d'une technique radiochimique décrite précédemment (2). On mesure l'adsorption d'ion calcium provenant d'une solution de $CaCl_2$ marqué au $^{45}Ca^{++}$.

Pour la bonne conduite des expériences, il est nécessaire de travailler avec des fortes activités spécifiques de $^{45}CaCl_2$ (activité spécifique employée : 1 610 mCi/g).

Sur la figure 1 on représente les isothermes d'adsorption du calcium effectuées pour les temps de cuisson : 6 et 12 h à la température de 60°C et à pH = 11. Les isothermes montrent que l'on obtient le palier à partir de la concentration 3.10^{-5} M de $CaCl_2$ en solution.

Le taux de sites superficiels correspondant au palier des isothermes relatif à des films cuits pendant 6 et 12 h est respectivement $3{,}6.10^{14}$ sites/cm^2 et $1{,}87.10^{14}$ sites/cm^2. Dans le cas d'une cuisson de 24 h le taux des sites superficiels a été établi à partir d'une seule mesure avec la concentration de $CaCl_2$ de 5.10^{-5} M; il est égal à $0{,}7.10^{14}$ sites/cm^2.

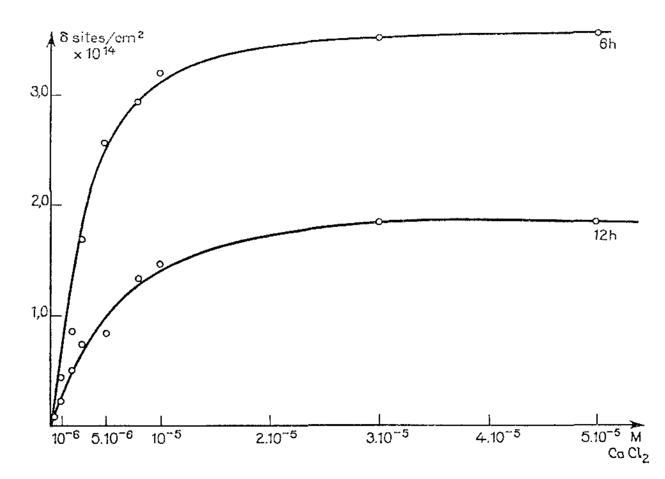


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption d'ions calcium à l'interface solution-polyuréthanne. Temps de cuisson 6 et 12 h.

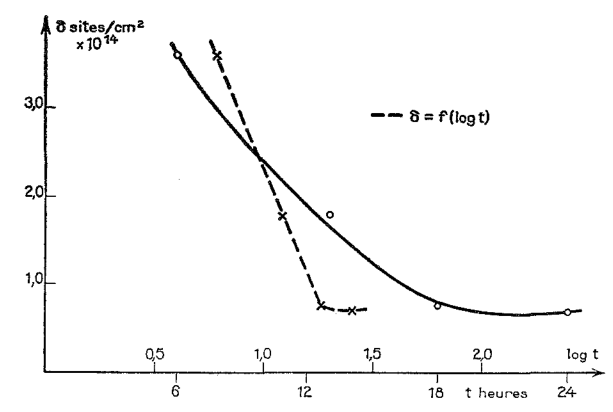


Fig. 2. — Variation de la quantité d'ions calcium adsorbés en fonction du temps de cuisson.

On remarque aussi que 3 h de cuisson ne sont pas suffisantes pour que le film puisse résister à l'action du support aqueux.

Sur la figure 2 nous portons la densité superficielle de sites en fonction du temps de cuisson. On voit qu'elle décroît exponentiellement avec le temps de cuisson.

Enfin la figure 3 met en évidence l'influence du pH sur l'adsorption. Par ailleurs nous avons essayé d'adsorber les anions thiocyanate à partir de la solution de concentration 5.10^{-5} M de $KS^{14}CN$ (activité spécifique 5,06 mCi/mole) à pH = 5,5 et pH = 3. Les deux expériences n'ont pas abouti.

INTERPRÉTATION. — On admet, comme pour le cas du polyéthylène oxydé [4], que l'adsorption d'ions calcium s'est faite sur les sites C=O du polyuréthanne. Ceci pourrait expliquer que le taux d'adsorption du calcium diminue quand le temps de cuisson des films augmente. Le réseau tridimensionnel devenant de plus en plus rigide rend l'accessibilité aux sites de plus en plus difficile. Étant donné qu'on n'observe pas d'adsorption d'ion SCN^- on peut admettre aussi que l'ion Cl^- (du $CaCl_2$ en solution) ne s'adsorbe

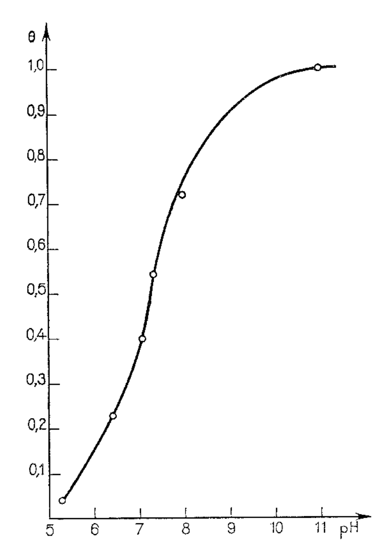


Fig. 3. — Effet du pH sur l'adsorption des ions calcium sur les films de polyuréthanne. Temps de cuisson 12 h. θ : adsorption (en pourcentage) par rapport à la valeur d'adsorption maximale à pH = 11.

pas sur le film, et que dans un système polyuréthanne-solution aqueuse $CaCl_2$ il y a les réactions suivantes à l'équilibre :

(1) $$\overline{H} \rightleftarrows H^+, \qquad \frac{[\overline{H}]}{[H]} = K_{app\,H},$$

(2) $$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O, \qquad [H^+][OH^-] = K_{H_2O},$$

(3) $$Ca^{+2} \rightleftarrows \overline{Ca}$$

(4) $$\overline{H} + OH^- + Ca^{+2} \rightleftarrows H_2O + \overline{Ca}, \qquad \frac{[\overline{Ca}]}{[Ca^{+2}]} = K_{app\,Ca},$$

où les symboles avec les barres indiquent les ions fixés sur le film; les autres étant ceux en solution. Les constantes apparentes pour les réactions (1), (3) et (4) sont définies comme suit [5] :

(5 *a*, *b*, *c*) $$\begin{cases} K_{app\,H} = K_H \exp(-e\varphi H/kT), \qquad K_{app\,Ca} = K_{ca} \exp(-e\varphi Ca/kT) \\ K_{app} = \dfrac{[\overline{Ca}]}{[\overline{H}][OH^-][Ca^{+2}]} = \dfrac{K_{app\,Ca}}{K_{app\,H} \cdot K_{H_2O}}; \end{cases}$$

K_H et K_{Ca} sont les constantes intrinsèques pour les réactions (1) et (3); φ, potentiel électrique.

Si N est le nombre de sites accessibles à l'adsorption égal à $N = [\overline{H}]+[\overline{Ca}]$ à partir de (5 *c*) on peut écrire :

(6) $$K_{app} = \frac{[\overline{Ca}]}{[N-\overline{Ca}][OH^-][Ca^{+2}]} = \frac{[\overline{Ca}][H^+]}{[N-\overline{Ca}]\,K_{H_2O}[Ca^{+2}]}$$

et

(7) $$pK_{app} = -\log\frac{[\overline{Ca}]}{[N-\overline{Ca}]} - \log[H^+] - pK_{H_2O} - \log[Ca^{+2}]$$

(8) $$pK_{app} = pH - \log\frac{[\overline{Ca}]}{[N-\overline{Ca}]} - pK_{H_2O} - \log[Ca^{+2}].$$

Pour des valeurs de θ qui ne sont pas trop proches de 0 et de 1, on obtient une bonne approximation de l'équation (8) en écrivant :

(9) $$pK_{app} = pH - \log\frac{\theta}{(1-\theta)} - pK_{H_2O} - \log[Ca^{+2}].$$

Les équations (8) et (9) montrent que l'adsorption du calcium est favorisée avec l'augmentation du pH; pK_{H_2O} et log $[Ca^{+2}]$ étant des constantes. Elles expliquent la courbe représentée sur la figure 3.

Il est évident aussi que la fixation du calcium sur le film du polyuréthanne nécessite une désorption d'ions hydrogène. Le pK_{app} calculé à partir de l'équation (9) est égal à −2,1, ce qui montre une tendance de déplacement de la réaction (3) à droite.

(*) Séance du 26 avril 1976.
(1) Ce travail a fait l'objet d'un contrat de la D.R.M.E.
(2) D. H. Kaelble, *Physical Chemistry of Adhesion*, Wiley, Interscience, 1970, p. 149-189.
(3) A. Baszkin et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Polymer. Sc.*, C, 34, 1971, p. 243.
(4) A. Baszkin et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 315.
(5) F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill Book Company, 1962, p. 72-94.

Laboratoire de Physicochimie des surfaces et des membranes, Faculté de Médecine,
45, *rue des Saints Pères,*
75006 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Encombrements des molécules d'azote et d'argon adsorbées sur graphite à* 77 K. Note (*) de MM. **Jean Rouquerol**, **Stanislaw Partyka** et Mme **Françoise Rouquerol**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les apports concourants de la calorimétrie et de la gravimétrie d'adsorption permettent de préciser qu'à l'achèvement de la première couche (point B), l'azote et l'argon adsorbés sur graphite à 77 K se trouvent dans un état solide bidimensionnel. Leurs encombrements sont alors de 15,75 Å² pour l'azote et de 12,5 Å² pour l'argon.

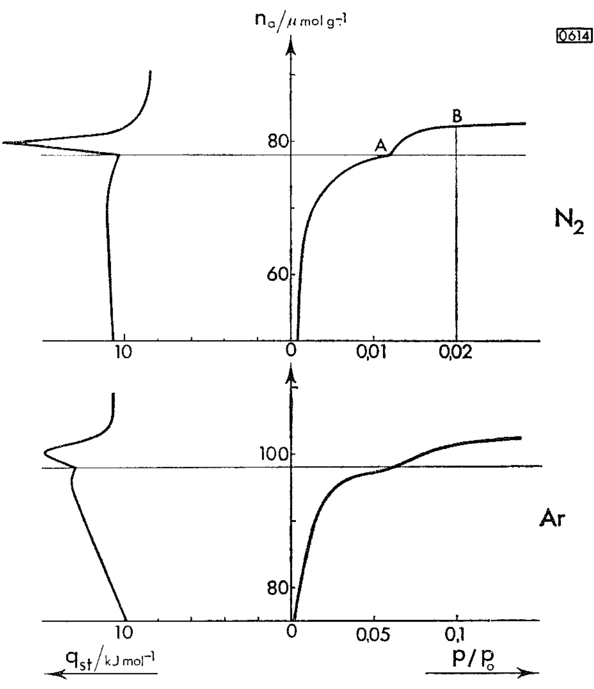
Lorsqu'on utilise une méthode d'adsorption pour déterminer l'aire spécifique d'un solide, on est immédiatement confronté à la difficulté de connaître l'encombrement exact des molécules adsorbées dans la première couche. Cette estimation devrait toutefois être facilitée lorsque, comme sur le noir de carbone « Sterling MT » graphité à haute température (2 700 à 3 100°C), on peut s'attendre, à condition que le « coefficient d'incompatibilité » ne soit pas trop élevé ([1]), à une disposition épitaxique d'une phase adsorbée solide localisée sur l'adsorbant. Cette idée a été exploitée par Pierce et Ewing ([2]) qui, comparant l'adsorption de diverses molécules (benzène, *n*-hexane, chlorure d'éthyle) avec celle d'azote, en déduisent que cette dernière molécule recouvre vraisemblablement quatre hexagones des plans de base du graphite, ce qui correspondrait à une aire de 21 Å², c'est-à-dire supérieure de 30 % à celle de 16,2 Å² qui est couramment admise en attribuant à l'azote adsorbé sur la première couche la même densité que dans l'état liquide tridimensionnel. De son côté, en comparant les adsorptions de krypton et d'argon sur graphite, Thomy ([3]) conclut à un encombrement de 10,8 Å² pour la molécule d'argon, c'est-à-dire à un encombrement inférieur cette fois de 17 % à celui de cette molécule dans le plan le plus dense de son cristal tridimensionnel.

Or, un élément nouveau apporté par la calorimétrie nous conduit à aborder ce problème un peu différemment. Si, en effet, nous portons la chaleur isostérique d'adsorption (que nous mesurons par calorimétrie d'adsorption isotherme à 77 K) en fonction de la quantité adsorbée (cf. *fig.* ci-jointe, courbes de gauche), nous observons *un fort maximum de cette chaleur isostérique* — aussi bien pour l'azote que pour l'argon — pour un état du système correspondant sensiblement au sommet de la première marche de l'isotherme, donc au point « B », selon la définition graphique qu'en donne Brunauer ([4]), c'est-à-dire *au voisinage de l'achèvement de la première couche.*

Or, plusieurs éléments vont nous permettre de connaître en ce point l'état de la phase adsorbée :

a. Un tracé minutieux de l'isotherme d'adsorption (que nous déterminons par gravimétrie) nous révèle dans les deux cas (cf. *fig.* ci-jointe, courbes de droite) l'existence d'une *sous-marche* qui correspond exactement au pic de chaleur isostérique observée précédemment. Une telle sous-marche, qui rappelle celles que Thomy et Duval ont pu mettre en évidence dans le cas du krypton, du xénon et du méthane adsorbés sur graphite ([5]), conduit, comme dans ces derniers cas, à l'idée d'un changement d'état de la première couche. Signalons que, tout récemment, Butler et coll. ([6]) ont également mis en évidence, par volumétrie d'adsorption, une sous-marche semblable, quoique moins accusée, dans le cas du système azote-graphite;

b. Une étude par diffraction de neutrons, effectuée par Kjems et coll. ([7]), a montré qu'au voisinage du point B un *ordre à longue distance* apparaissait dans l'azote adsorbé sur graphite, avec un paramètre cristallin de 4,24 Å (à comparer avec 4,26 Å, distance minimale entre les centres de deux hexagones non contigus dans le plan de base du graphite);



Adsorption d'azote ou d'argon à 77 K sur noir de carbone « Sterling MT » graphité à 3 100°C : partie des isothermes (à droite) et des courbes de chaleurs isostériques (à gauche).

c. Si l'énergie correspond aux pics enregistrés sur les courbes de chaleurs isostériques de la figure ci-jointe est rapportée à la totalité du gaz déjà adsorbé, on aboutit à une *énergie de transition bidimensionnelle* de 450 J.mol^{-1} pour l'azote et de 660 J.mol^{-1} pour l'argon, ce qui peut se comparer aux énergies de fusion tridimensionnelle qui sont de 720 J.mol^{-1} pour l'azote ([8]) et de 1 176 J.mol^{-1} pour l'argon ([9]).

Ces divers éléments nous conduisent à penser que le pic observé sur les courbes de chaleurs isostériques, de même que la sous-marche décelée sur les isothermes d'adsorption, correspondent (aussi bien pour l'azote que pour l'argon) à une transition fluide bidimensionnel hypercritique → solide bidimensionnel. La plus grande part de *l'azote adsorbé* sur le graphite, à 77 K, au point B de l'isotherme, peut être considéré comme *localisée, une molécule d'azote recouvrant trois hexagones* du plan de base du graphite. D'après les paramètres cristallins du graphite, son encombrement est alors de 15,75 Å^2, ce qui n'est, fort heureusement, pas en grand désaccord avec l'encombrement de 16,2 Å^2 habituellement utilisé. Si nous admettons que la quantité d'argon adsorbée au point B de l'isotherme correspond également *à l'achèvement de la première couche* (sur un graphite

dont nous pouvons maintenant déterminer l'aire superficielle par adsorption d'azote), nous en venons à attribuer alors *à la molécule d'argon* adsorbée sur le graphite à 77 K un encombrement de 12,5 Å^2. Cet encombrement n'est inférieur que de 2 % à celui de l'argon dans le plan le plus dense de son cristal tridimensionnel.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) Y. Larher, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Orsay, 1970, Rapport CEA n° 4089, 1970.
(2) C. Pierce et B. Ewing, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2562.
(3) A. Thomy, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Nancy, 1968, p. 76.
(4) S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors*, I : *Physical Adsorption*, Princeton University Press, Princeton, 1945, p. 287.
(5) A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 67, 1960, p. 1101.
(6) D. M. Butler, G. B. Huff, R. W. Toth et G. A. Stewart, *Phys. Rev. Letters*, 35, n° 25, 1975, p. 1718.
(7) J. K. Kjems, L. Passell, H. Taub et J. G. Dash, *Phys. Rev. Letters*, 32, 1974, p. 724.
(8) W. F. Giauque et J. O. Clayton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4875.
(9) K. Clusius, *Z. Phys. Chem.*, 31 B, 1936, p. 459.

Centre de Recherche de Microcalorimétrie
et de Thermochimie du C.N.R.S.,
26, *rue du* 141e-*R.I.A.*,
13003 *Marseille.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Oxydation anodique, en milieu acide, du tungstène monocristallin orienté* (100). Note (*) de Mme **Georgette Picq,** MM. **Jacques Fauconnier** et **Pierre Vennereau,** présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des voltamogrammes et du pouvoir inhibiteur du trioxyde de tungstène a permis de comparer entre eux les coefficients de transfert de charge et les constantes de vitesse de formation des différents oxydes du tungstène monocristallin orienté (100) en milieu H_2SO_4 1 M. La constante de vitesse de dissolution chimique du trioxyde a également été calculée.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont permis de préciser qualitativement les mécanismes de formation électrochimique et de dissolution chimique de composés oxygénés à la surface d'une électrode de tungstène monocristalline d'orientation (110) en milieu H_2SO_4 1 M. L'objet de cette Note est l'étude, par voltamétrie cyclique, du comportement électrochimique d'une électrode orientée (100) dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites en référence (2).

L'électrode est polie mécaniquement et électrochimiquement suivant les mêmes techniques qu'en référence (1) et les cycles de polarisation sont limités cathodiquement à — 400 mV/E.C.S. ce qui correspond au début du dégagement de l'hydrogène. La borne anodique dépend de la vitesse de polarisation. Sur la figure 1, la courbe (*a*) montre une caractéristique *i*/V obtenue avec une électrode tournant à 2 500 t/mn en milieu H_2SO_4 1 M pour une vitesse d'exploration en potentiel de $1{,}66 . 10^{-2}$ V.s^{-1}. L'expérience montre qu'il est nécessaire de maintenir pendant 30 s l'électrode polarisée à — 400 mV/E.C.S. entre chaque cycle pour obtenir des courbes *i*/V reproductibles. La branche (a_2) de la courbe montrant qu'il n'y a pas d'électroréduction des oxydes du tungstène avant dégagement de l'hydrogène, seul l'arrêt cathodique permet de débarasser la surface de l'électrode des oxydes formés lors du cycle précédent. Ce seul arrêt est suffisant pour les vitesses de polarisation inférieures à $3{,}3 . 10^{-2}$ V.s^{-1}.

La courbe (*b*) de la figure 1 est obtenue à une vitesse supérieure à $3{,}3 . 10^{-2}$ V.s^{-1} avec un arrêt de 30 s à — 400 mV/E.C.S. et un arrêt de 2 mn à 0 mV/E.C.S. La courbe (*c*) n'a pas comporté d'arrêt à 0 mV/E.C.S. Le potentiel de son maximum est artificiellement décalé vers les potentiels anodiques et ce phénomène, étudié en fonction des vitesses de polarisation élevées, montre que le potentiel du maximum des courbes effectuées sans arrêt à 0 mV/E.C.S. correspond à l'écoulement d'un temps constant depuis le début du balayage en potentiel. Ceci peut s'expliquer par la nécessité d'oxyder l'hydrogène sorbé et de créer un socle de $W(OH)_x$ pour pouvoir poursuivre l'oxydation de l'électrode. Ces conclusions sont ici qualitativement identiques à celles relatives aux électrodes de tungstène orienté (110) (1).

Sur la courbe (*a*) de la figure 1, on remarque que le sens anodique de polarisation ne présente qu'un maximum et que le sens cathodique ne présente pas de courant caractérisant une électroréduction. Dans un large domaine de vitesse de polarisation ($1{,}66 . 10^{-3}$ V.s^{-1} à 1,5 V.s^{-1}) il n'est pas possible de séparer le maximum en plusieurs maximums. Or le diagramme tension/pH relatif à l'oxydation du tungstène [(5), (6)] montre

que les différents oxydes se forment les uns à partir des autres. L'étude théorique ([3]) a montré que ce type de courbe à un seul maximum non séparable avec la vitesse de polarisation, alors que plusieurs étapes d'oxydation se succèdent, implique une séquence des α_i et k_i de la forme :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$$

et

$$k_1 < k_2 < k_3,$$

où α_i et k_i représentent respectivement les coefficients de transfert de charge et les constantes de vitesses électrochimiques des réactions d'oxydation successives.

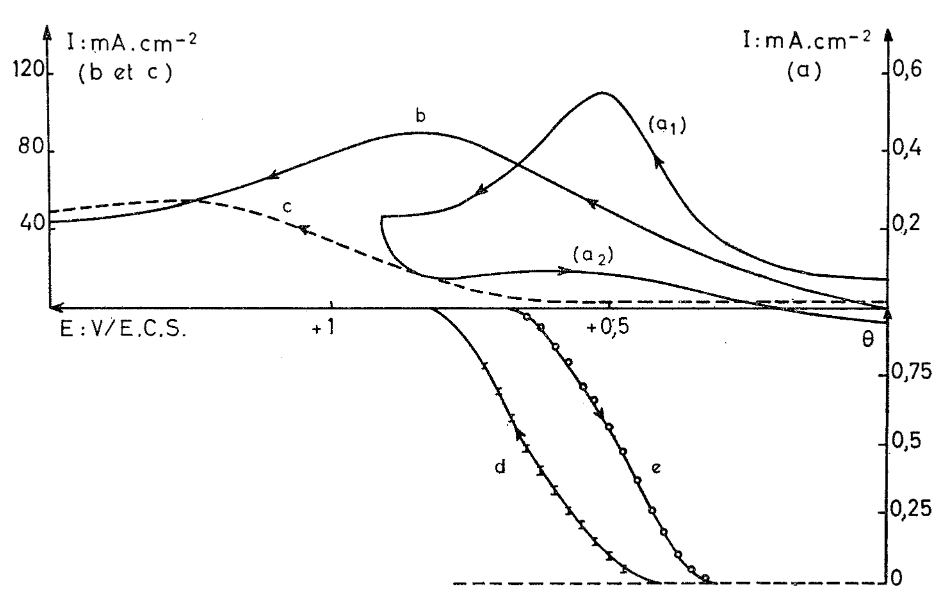


Fig. 1. — Voltamogrammes et taux de recouvrement ($W_{(100)}$, H_2SO_4 1M).
Courbes I/E : ($a_{1,2}$) $v = 1{,}66.10^{-2}$ V.s^{-1}; (b) $v = 1{,}5$ V.s^{-1} avec arrêt à 0 mV/E.C.S.; (c) $v = 1{,}5$ V.s^{-1} sans arrêt à 0 mV/E.C.S. Courbes θ/E : $v = 1{,}66.10^{-2}$ V.s^{-1}; (d) sens anodique; (e) sens cathodique de polarisation.

Afin de caractériser la part prise par la formation du trioxyde WO_3 dans le processus réactionnel global correspondant aux voltamogrammes de la figure 1, nous avons utilisé les propriétés inhibitrices de WO_3 vis-à-vis de la réduction des ions Ce^{IV+}.

Nous avions montré ([2]) que dans un domaine de potentiel où la réduction de Ce^{IV} est entièrement contrôlée par la diffusion, le taux d'inhibition de courant pour une électrode de pulsation ω grande permettrait de calculer le taux de recouvrement θ en oxyde inhibiteur. Des travaux récents ([7]) ont montré qu'en toute rigueur les valeurs de θ ainsi trouvées correspondent à des recouvrements apparents θ_a et que la vraie valeur de θ est donnée par la relation $\lim_{\omega \to \infty} \theta_a = \theta$.

La courbe (d) de la figure 1 montre que le recouvrement en trioxyde WO_3 est entièrement compris dans le domaine de potentiel correspondant à la courbe (a), que le point

d'inflexion de la courbe θ (E) se situe à un potentiel plus anodique que le maximum de courant du voltamogramme et que $\theta_{WO_3} = 0$ pour un potentiel où un courant d'oxydation déjà important apparaît sur la courbe (*a*). Ces trois constatations montrent que le pic unique observé sur le voltamogramme comprend la formation de WO_3, que cet oxyde est inhibiteur de la corrosion du tungstène car il est responsable de la chute de courant après le pic du voltamogramme, mais que la courbe *i*/V observée comprend également les autres étapes d'oxydation du tungstène. Dans ce cas, il a été montré (3) que les coordonnées du maximum seront caractéristiques de la première étape d'oxydation et non pas de la formation de WO_3.

La courbe (*e*) de la figure 1 fait apparaître dans le sens cathodique de polarisation que θ_{WO_3} décroît et devient nul alors que la courbe *i*/V correspondante (a_2) ne présente pas de pic de réduction. Ceci montre que le trioxyde disparaît par dissolution chimique,

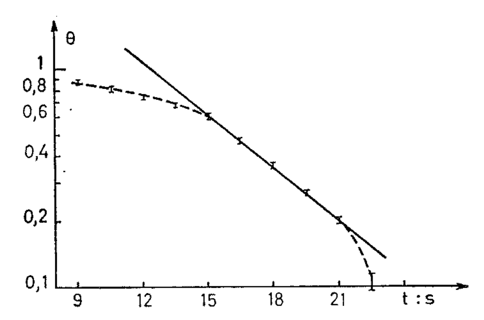


Fig. 2. — Évolution des taux de recouvrement en fonction du temps dans le sens cathodique de polarisation $v = 1{,}66.10^{-2}$ V.s^{-1}.

ce qui est confirmé par la présence d'un palier plus anodique que le pic de courant dans le sens anodique de polarisation (a_1) (4). A partir de la courbe de découvrement de l'électrode, il est possible de calculer la constante de vitesse de dissolution du trioxyde. Rappelons qu'en supposant la dissolution régie par une isotherme de Langmuir on peut écrire (2) $\text{Log}\,\theta = -k_c\,t$, où le temps s'écrit $t = -\text{E}\,v^{-1}$, v est la vitesse d'exploration en potentiel et k_c la constante de vitesse de la dissolution chimique superficielle de WO_3. Cette expression n'est valable que si la vitesse de formation de WO_3 peut être négligée devant sa vitesse de dissolution.

Comme le montre la figure 2, les conditions expérimentales permettent difficilement la réalisation des conditions de validité de l'équation de référence (2). Cependant, dans un domaine non négligeable de potentiels (ou de temps) il est possible d'obtenir une droite dont la pente donne $k_c = 1{,}9 \pm 0{,}2.10^{-1}.s^{-1}$. Cette constante élevée ne dépend pas du temps mis pour former le trioxyde; la dissolution est suffisamment rapide pour que les variations de structure que peuvent engendrer les variations du temps de formation de WO_3 à partir du socle W $(OH)_x$ n'interviennent pas sur la vitesse de dissolution.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus précédemment [(1), (2)] pour une électrode orientée (110) montre le caractère nettement anisotropique du comportement électrochimique du tungstène sous polarisation anodique.

(*) Séance du 24 avril 1976.

(1) A. M. Baticle, P. Vennereau et J. Verniéres, *Electrochem. Acta* (à paraître, 1976).
(2) G. Picq, J. Fauconnier et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 49.
(3) A. M. Baticle, R. Rudelle, P. Vennereau et J. Verniéres, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 1973, p. 51.
(4) A. M. Baticle, R. Rudelle, P. Vennereau et J. Vernières, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 1973, p. 439.
(5) E. Deltombe, N. de Zoubov et M. Pourbaix, Rapport technique du CEBELCOR, n° 32, 1956.
(6) M. Pourbaix, N. de Zoubov et J. van Muylder, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
(7) E. Levart, D. Schuhmann, O. Contamin et E. Etman, *J. Electroanal. Chem.*, 70, 1976, p. 117

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation de l'acide formique sur électrodes monocristallines d'or : effet de la température.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin**, M. **Claude Lamy** et Mme **Suzanne Maximovich**, présentée par M. Georges Champetier.

La cinétique d'oxydation de l'acide formique est étudiée à différentes températures sur les plans (110), (100), (111) et (221) de monocristaux d'or. On en déduit les coefficients de transfert et les énergies d'activation.

L'oxydation de l'acide formique en milieu acide et neutre dépend de l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode d'or utilisée [1].

L'objet de la présente Note est d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de cette réaction, afin de déterminer les énergies d'activation sur les quatre orientations

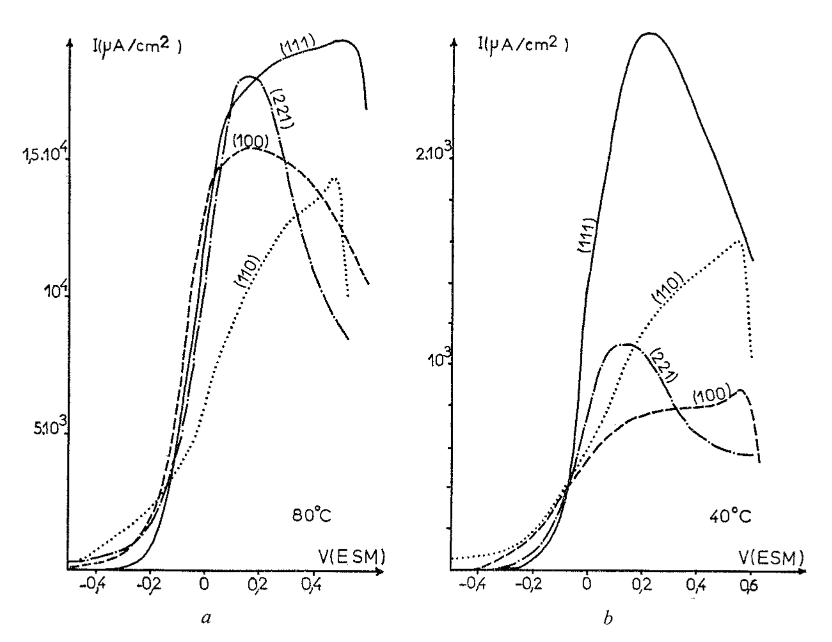


Fig. 1. — Courbes I (V), pour les quatre orientations étudiées à pH = 5,0; vitesse de balayage 80 mV/s; HCOOH 0,1 M; (*a*) à 80°C; (*b*) à 40°C.

cristallographiques envisagées précédemment [1]. On a travaillé dans les mêmes conditions expérimentales en solution H_2SO_4 0,5 M ou Na_2SO_4 0,5 M en ajustant le pH à 5,0. Les températures choisies ont été 25, 40, 60, 80°C.

Examinons les résultats obtenus à pH 5,0. A 80°C, les courbes intensité-potentiel I (V) obtenues en faisant varier linéairement le potentiel à une vitesse de 80 mV/s sont données dans la figure 1 *a*. Aux potentiels négatifs, par rapport à l'électrode à sulfate mercureux (E.S.M.), les écarts entre les courbes des plans (111), (221) et (100) ne sont pas significatifs. La courbe obtenue, pour le plan (110), diffère nettement de celles des autres plans.

L'accroissement de la température entraîne une forte augmentation de la vitesse d'adsorption des espèces réagissantes et une faible variation de la vitesse de diffusion des espèces en solution; à 80°C on observe donc une altération du maximum des courbes I (V) due à une plus forte participation du phénomène de diffusion.

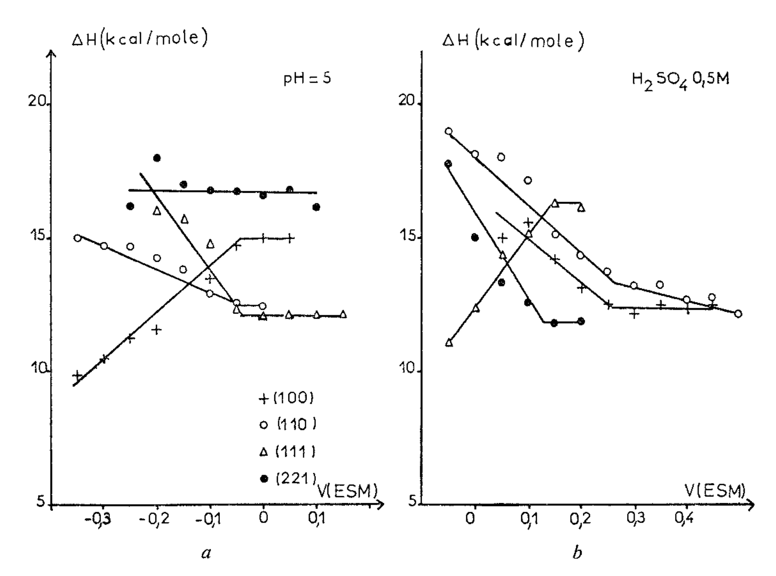


Fig. 2. — Énergies d'activation en fonction du potentiel imposé à l'électrode; HCOOH 0,1 M. (*a*) à pH = 5,0; (*b*) en solution acide.

Aux températures plus basses, des écarts importants existent entre les quatre orientations (*fig.* 1 *b*). Les courbes I (V) des plans (111) et (221) présentent, à toutes températures, un maximum situé vers 0,2 V (E.S.M.), ce qui correspond au début de l'oxydation de l'or, d'aprés ce qui a été observé en milieu support seul à ce pH.

TABLEAU I

T (°C)......	25	40	60	80
(111)...........	0,6	0,5	0,5	0,5
(221)...........	0,5	0,4	0,5	0,5
(110)...........	0,2	0,2*	0,2*	0,2*
(100)...........	0,3*	0,3	0,5	0,4

(*) α déterminé à partir de la pente initiale des courbes log I = *f* (V).

Pour le plan (110), on observe à 25°C un palier entre 0,2 et 0,4 V qui a tendance à disparaître quand la température s'élève et un maximum vers 0,5 V. Pour le plan (100) on observe également, à 25°C, un palier dans le même domaine de potentiels qui, lorsqu'on élève la température, se transforme en un maximum; on remarque aussi un maximum vers 0,5 V qui disparaît quand on élève la température.

Afin de déterminer les coefficients de transfert apparents, on trace les courbes $\log(I_l - I)/I = f(V)$. On obtient un coefficient de transfert de 0,5 pour les plans dont les courbes I (V) présentent un maximum vers 0,2 V, et des coefficients de transfert plus faibles pour les plans (100) et (110). Ces valeurs sont résumées dans le tableau I.

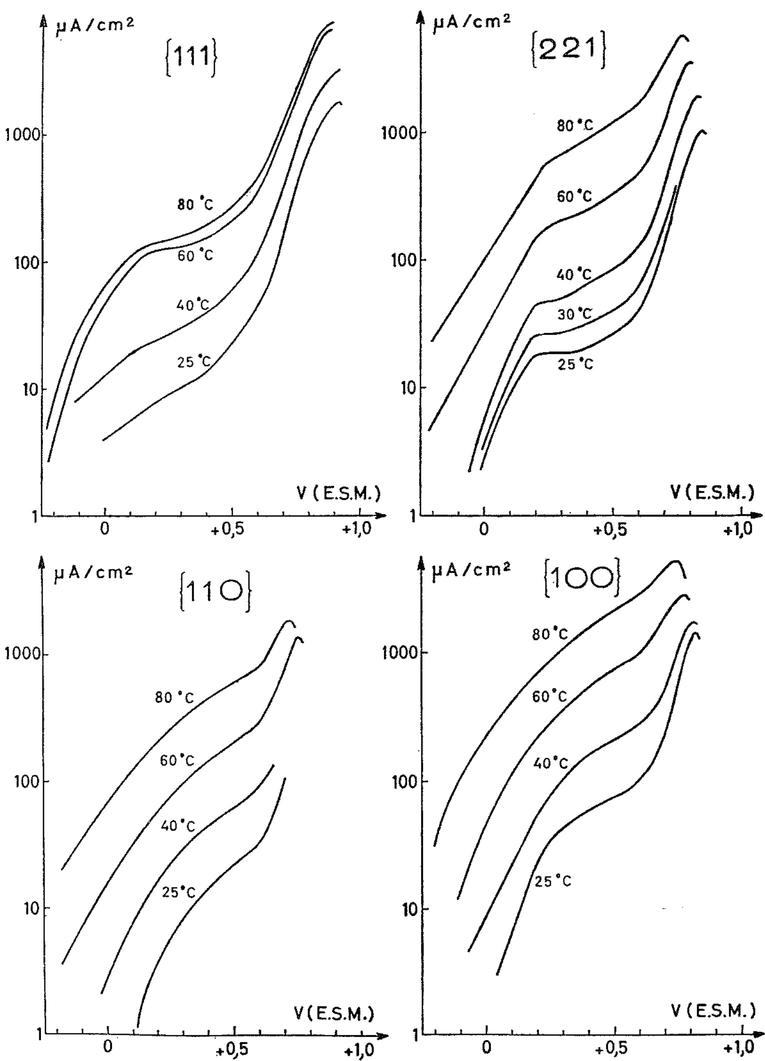


Fig. 3. — Courbes log I (V) en solution H_2SO_4 0,5 M; HCOOH 0,1 M; pour les quatre orientations étudiées à différentes températures.

Comme il a été fait pour l'oxydation de l'acide formique sur sphère d'or [(2), (3)], nous avons déterminé les énergies d'activation en fonction du potentiel imposé à l'électrode (*fig.* 2 *a*). Celles-ci diminuent lorsque le potentiel augmente, sauf pour le plan (100) pour lequel elles augmentent, et tendent toutes vers des paliers. Ces paliers se trouvent entre 16 kcal/mole pour le plan (221) et 12 kcal/mole pour le plan (111); cet écart est signi-

ficatif. Aux potentiels les plus négatifs, les énergies d'activation ne peuvent être déterminées avec précision.

Examinons maintenant les résultats obtenus à un pH inférieur au pK de l'acide formique. Les courbes I (V) sont totalement différentes (*fig.* 3) ; elles présentent toutes deux vagues d'oxydation plus ou moins séparées dans le domaine de potentiel suivant l'orientation cristallographique de l'électrode. La première vague n'est pas influencée par la vitesse de balayage, contrairement à ce qu'on observe pour la seconde (entre 0,8 et 0,9 V). Cette dernière correspondrait donc à l'oxydation de la surface. A 1,0 V, l'oxydation de l'acide formique est alors fortement inhibée.

TABLEAU II

T (°C)......	25	40	60	80
(111)...........			0,4	0,5
(221)...........	0,4	0,5	0,2*	0,2*
(110)...........	0,3*	0,4*	0,3*	0,2*
(100)...........	0,3*	0,3*	0,3*	0,2*

(*) *voir* tableau I.

En analysant les courbes log $(I_l - I)/I = f(V)$, on trouve à certaines températures pour les plans (111) et (221) un coefficient de transfert voisin de 0,4 (tableau II). Par contre, pour les plans (100) et (110), la pente continûment décroissante ne permet pas de déterminer ce paramètre. Il a donc été calculé à partir de la partie initiale de la courbe.

Comme il a été fait pour les résultats obtenus à pH = 5,0, les énergies d'activation ont été déterminées pour les potentiels où l'inhibition de la réaction ne se fait pas encore sentir. Pour les orientations étudiées, excepté (111), les énergies d'activation décroissent avec le potentiel et tendent vers un palier à environ 12 kcal/mole (*fig.* 2 *b*). Par contre pour le plan (111), l'énergie d'activation croît et tend vers 16 kcal/mole.

La variation positive de l'énergie d'activation pour certains plans, (111) en milieu H_2SO_4 N et (100) à pH = 5,0, laisse supposer une inhibition de la réaction par une espèce ionique adsorbée; cette dernière bloquerait progressivement les sites actifs de la surface, et ainsi s'expliquerait l'apparition d'un palier ou d'un maximum dans la première vague d'oxydation. L'inhibition est, en effet, plus forte pour les deux plans présentant une variation d'énergie d'activation positive (*fig.* 2).

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) A. HAMELIN, C. LAMY et S. MAXIMOVICH, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 403.
(2) G. CREPY, C. LAMY et S. MAXIMOVICH, *J. Electroanal. Chem.*, 54, 1974, p. 161.
(3) S. MAXIMOVICH, *J. Electroanal. Chem.*, 1976 (à paraître).

Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Détermination de la structure cristallographique et magnétique du « trifluorure de palladium »* $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ *par diffraction neutronique.* Note (*) de M. **Alain Tressaud**, Mme **Micheline Wintenberger** et MM. **Neil Bartlett** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Une détermination structurale a été effectuée sur « PdF_3 » par diffraction neutronique. Cette étude laisse apparaître des raies de diffraction interdites dans le groupe spatial R $\bar{3}$ *c* attribué par diffraction X à PdF_3 qui est en réalité, conformément aux prévisions antérieures, une phase $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$. Celle-ci cristallise dans le groupe spatial rhomboédrique R $\bar{3}$. Un affinement a permis de préciser les positions atomiques, en particulier les environnements fluorés de Pd^{II} et Pd^{IV} (R = 0,03). L'étude du diagramme magnétique à T < 10 K donne l'orientation des moments du Pd^{II}, qui sont alignés perpendiculairement à l'axe ternaire du rhomboèdre.

Dès 1950 A. G. Sharpe signalait l'obtention d'un trifluorure de palladium PdF_3 (1). Une dizaine d'années plus tard, N. Bartlett et P. R. Rao suggéraient que PdF_3 était en réalité une phase $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ en raison de l'absence d'une distorsion de Jahn-Teller normalement associée aux ions de structure électronique $t_{2g}^6 e_g^1$ comme le palladium trivalent en site octaédrique (2). Ce résultat semblait pouvoir être confirmé par une isotypie structurale avec les phases $Pd^{II}M^{IV}F_6$ (M^{IV} = Ge, Sn) dans lesquelles le palladium comportait sans aucune ambiguïté le degré d'oxydation +II (2). Jusqu'à ce jour aucun composé contenant le palladium +III ne semble d'ailleurs jamais avoir pu être mis en évidence.

Les résultats antérieurs obtenus sur $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ par diffraction X ou neutronique [(2) à (4)] n'avaient pas permis de distinguer les deux sites cristallographiques occupés par le palladium +II et +IV. L'hypothèse de rayons ioniques identiques avait même été avancée lors d'une étude cristallochimique des phases $(NH_4)_2PdCl_4$ et $(NH_4)_2PdCl_6$ (5).

ÉTUDE DU DIAGRAMME NUCLÉAIRE. — La plupart des trifluorures des éléments de transition cristallisent dans le système rhomboédrique R $\bar{3}$ *c* [(3), (6)]. Les cations sont en positions

$$(2b)\left(0,\ 0,\ 0;\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$$

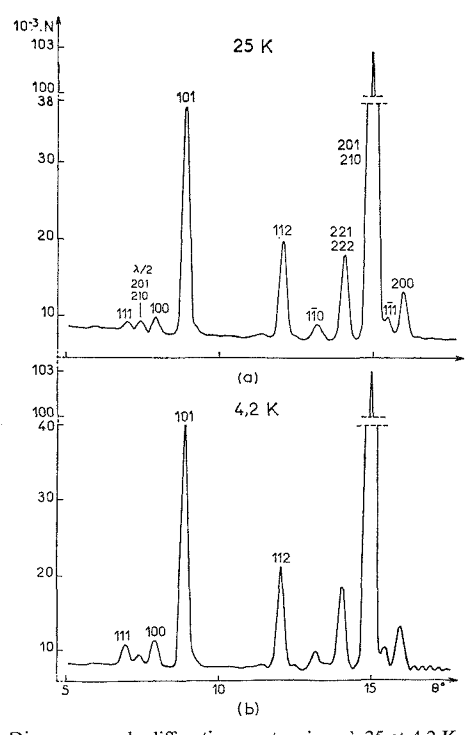
et les anions en positions

$$(6e) \pm \left(x,\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{4};\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{4},\ x;\ \frac{1}{4},\ x,\ \frac{1}{2}-x\right).$$

L'arrangement anionique peut être décrit comme un empilement compact perpendiculaire à la direction [111] du rhomboèdre. Cet empilement varie du type cubique à faces centrées, un anion sur quatre faisant alors défaut, au type hexagonal compact. Parallèlement le paramètre x qui caractérise les positions atomiques du fluor passe de — 1/4 à — 1/12 et l'angle α du rhomboèdre de 60 à 54°. L'évolution de l'empilement c.f.c. à l'empilement h.c. est marquée par le rapprochement de trois anions du centre de la lacune et l'éloignement simultané de trois autres [(3), (7), (8)]. Un empilement h.c. des anions ($x = -0{,}083$) semblait apparaître non seulement pour la phase « PdF_3 » qui était considérée jusqu'ici comme étant l'exemple-type, mais également pour RhF_3 (3) et IrF_3 [(3), (9)].

Pd_2F_6 a été préparé par action à 500°C d'un courant de fluor sur le palladium métallique. Les paramètres rhomboédriques obtenus coïncident avec ceux proposés par les auteurs antérieurs $a = 5{,}52_3$ Å, $\alpha = 53{,}9°$.

Les diagrammes de diffraction neutronique de Pd_2F_6 ont été établis sur poudre entre 4,2 et 300 K à l'aide d'un cryostat à température variable; la longueur d'onde utilisée était $\lambda = 1{,}142$ Å. La mesure des intensités des raies de diffraction était effectuée par comptage tous les 1/20.



Diagrammes de diffraction neutronique à 25 et 4,2 K
(sur le spectre à 4,2 K sont portés les indices des raies comportant une contribution magnétique décelable).

La figure représente les diagrammes obtenus à 25 et à 4,2 K c'est-à-dire au-dessus et en dessous de la température d'ordre ferromagnétique. L'étude du spectre à 25 K montre l'existence de raies d'indices 111, 100 et $1\bar{1}1$ incompatibles avec la règle d'existence du groupe spatial $R\bar{3}c$: hhl : $l = 2n$.

Pd_2F_6 cristallise en fait dans le groupe spatial rhomboédrique $R\bar{3}$. Les atomes de palladium sont donc en positions particulières

$$(1\,a)\,0,\,0,\,0 \text{ et } (1\,b)\,\frac{1}{2},\,\frac{1}{2},\,\frac{1}{2}$$

et les atomes de fluor en sites

$$(6f) \pm (x,\,y,\,z;\,z,\,x,\,y;\,y,\,z,\,x).$$

Les valeurs des longueurs de Fermi utilisées sont les suivantes : $b_{Pd} = 0{,}60.10^{-12}$ cm; $b_F = 0{,}565.10^{-12}$ cm ([10]). Après correction du facteur de Lorentz, un affinement des intensités des raies à indexation simple a été effectué à l'aide d'un programme utilisant la méthode des blocs diagonaux ([11]), les intensités des raies à indexation multiple ont ensuite été réparties. Le tableau I donne les intensités nucléaires calculées et observées. Le facteur de reliabilité obtenu est alors R = 0,033. Les valeurs des paramètres cristallographiques obtenues pour les atomes de fluor sont les suivantes : $x = -0{,}109$; $y = 0{,}569$; $z = 0{,}273$.

TABLEAU I

Intensités nucléaires calculées et observées
(corrigées du facteur de Lorentz)

h k l	I_{calc}	I_{obs}	*h k l*	I_{calc}	I_{obs}
1 1 1	22	24,5	2 1 0	177,8	355
1 0 0	20,6	19,6	2 0 1	195,3	
1 0 1	86,2	81,2	1 $\bar{1}$ 1	32,4	40,1
1 1 2	76,8	72,2	2 0 0	67,7	69,5
1 $\bar{1}$ 0	24,7	33,5			
2 2 1	17,8	155,7			
2 2 2	134				

Le fluor constitue autour du palladium des environnements octaédriques réguliers. Deux types d'octaèdres (PdF_6) apparaissent : l'octaèdre relatif à l'atome de palladium en position (1 *a*) (0, 0, 0) est caractérisé par des distances plus longues et celui entourant l'atome de palladium en position (1 *b*) (1/2, 1/2, 1/2) par des distances plus courtes. Dans ces conditions, il est raisonnable de penser que le palladium divalent est situé en sites (1 *a*) (distances $Pd^{II} - F = 2{,}17$ Å) et le palladium tétravalent en sites (1 *b*) (distances $Pd^{IV} - F = 1{,}90$ Å).

$Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ dérive du type structural $LiSbF_6$ ([13]) comme les phases $Pd^{II}M^{IV}F_6$ (M^{IV} = Ge, Sn, Pt) et $M^{II}Pd^{IV}F_6$ (M = Mg, Ca, Zn, Cd) ([12]) grâce à un ordre entre cations divalents et tétravalents. L'empilement anionique fluoré marque un certain éloignement par rapport à l'empilement h.c. ($x_{théor} = -0{,}083$; $x_{Pd^{II}Pd^{IV}F_6} \simeq -0{,}10$).

ÉTUDE DU SPECTRE MAGNÉTIQUE. — Une étude magnétique montre que $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ est ferromagnétique en dessous de $T_C = 10$ K ([14]). Le spectre à 4,2 K ne révèle pas de raies supplémentaires en raison de l'identité de la maille magnétique et de la maille nucléaire mais une augmentation d'intensité pour les premières raies du diagramme (*fig.*). Dans ces conditions l'évaluation des contributions magnétiques ne peut pas être très précise. La direction des moments magnétiques a été déterminée dans l'hypothèse d'une contribution magnétique du seul palladium divalent en (0, 0, 0). En l'absence du facteur de forme de Pd^{II}, nous avons utilisé les valeurs relatives au palladium métallique. L'observation d'une contribution magnétique à la raie 1 1 1 montre que les moments ne sont pas parallèles à l'axe ternaire. Le meilleur accord entre intensités observées et calculées est obtenu pour une direction perpendiculaire à cet axe (tableau II). Une orientation analogue des moments avait précédemment été trouvée pour FeF_3 antiferromagnétique ([15]).

TABLEAU II

Intensités magnétiques calculées et observées

h k l	I_{calc}	I_{obs}	*h k l*	I_{calc}	I_{obs}
1 1 1	25,8	26,5	1 0 1	39,9	40,5
1 0 0	38,2	34,4	1 1 2	33,3	49,9

Le moment de Pd^{II} déterminé en évaluant le facteur d'échelle à partir des intensités nucléaires (1,75 μ_B) est en bon accord avec la valeur de l'aimantation absolue précédemment mesurée ($\sigma_{s_{0K}} = 1,8\ \mu_B$).

Ce travail a été suivi avec intérêt par MM. E. F. Bertaut et J. Portier; M. M. Saux nous a apporté son aide efficace lors de l'affinement de la structure.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) A. G. SHARPE, *J. chem. Soc.*, London, 1950, p. 3444.
(2) N. BARTLETT et P. R. RAO, *Proc. chem. Soc.*, London, 1964, p. 393.
(3) M. A. HEPWORTH, K. H. JACK, R. D. PEACOCK et G. J. WESTLAND, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 63.
(4) M. K. WILKINSON, E. O. WOLLAN, H. R. CHILD et J. W. CABLE, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 74.
(5) J. D. BELL, D. HALL et T. N. WATERS, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 440.
(6) K. H. JACK et V. GUTMAN, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 246.
(7) R. de PAPE, A. TRESSAUD et J. PORTIER, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 753.
(8) H. D. MEGAW, *Acta Cryst.*, A 24, 1968, p. 583.
(9) P. L. ROBINSON et G. J. WESTLAND, *J. chem. Soc.*, London, 1956, p. 4481.
(10) *Tables of Coherent Neutron Scattering Amplitudes*, M.I.T. Ed., 1972.
(11) G. FEREZ et M. SAUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3478.
(12) H. HENKEL et R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 359, 1968, p. 160.
(13) J. H. BURNS, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 1098.
(14) A. TRESSAUD, R. C. SHERWOOD, N. BARTLETT et P. HAGENMULLER, *Inorg. Chem.* (en cours de parution).
(15) E. O. WOLLAN, H. R. CHILD, W. C. KOEHLER et M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1132.

A. T., P. H. :
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

M. W. :
C.E.N.G.,
Département Recherche fondamentale,
Laboratoire de Diffraction neutronique,
B.P. n° 85,
38041 *Grenoble Cedex;*

N. B. :
University of California,
Chemistry Department,
Berkeley, California,
U.S.A.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de l'acide 1.3 diméthylviolurique : préparation, acidité et propriétés complexantes.* Note (*) de MM. **Yves Vandewalle** et **Jacques Nicole**, présentée par M. Gaston Charlot.

Deux voies de synthèse possibles permettent d'obtenir l'acide 1.3 diméthylviolurique : synthèse malonique conduisant à l'acide 1.3 diméthylbarbiturique suivie de la nitrosation de cet acide ou dégradation ménagée de la caféine en diméthylalloxanne, puis action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur ce composé.

De par la substitution des hydrogènes en positions 1 et 3 par des groupes méthyle, l'acide 1.3 diméthylviolurique ne présente plus qu'une seule acidité. La constante d'acidité a été déterminée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, par potentiométrie et par mesures de conductances. Avec les cations divalents (Cu, Ni, Co, Fe, Zn), l'acide 1.3 diméthylviolurique donne des complexes de type MA^+ (Cu, Ni, Zn), MA_2 (Cu, Ni, Co) et MA_3^- (Fe), présentant des teintes variées, cette variochromie constituant une propriété commune à tous les dérivés nitrosés des pyrimidines.

Nous avons entrepris une étude systématique des dérivés nitrosés de la pyrimidine comparant les propriétés acido-basiques et complexantes en fonction de la nature et du degré de substitution. De tous les composés cités dans la littérature, seuls l'acide violurique [(1) à (5)] et, à un degré moindre, l'acide diphénylviolurique (6) ont fait l'objet de quelques études tant en solution aqueuse qu'à l'état solide du fait de la variochromie des composés et de leurs sels simples ou complexes.

Préparation de l'acide 1.3 diméthylviolurique. — Nous avons étudié les deux voies de synthèse de cet acide en caractérisant les composés intermédiaires principaux et secondaires par spectrophotométrie infrarouge.

Synthèse malonique. — Nous nous sommes inspirés des travaux de Biltz et Wittek (7). Schématiquement, la réaction de formation peut s'écrire :

$$\text{diméthylurée} + \text{acide malonique}$$
$$\xrightarrow[CH_3CO_2H]{70^\circ C} \text{acide 1.3 diméthylbarbiturique} + \text{nitrite de sodium}$$
$$\xrightarrow[HCl]{60^\circ C} \text{acide 1.3 diméthylviolurique.}$$

Cette méthode, relativement simple, comporte deux inconvénients : la présence d'anhydride acétique qui peut donner le dérivé acétylé et la solubilité voisine des acides barbiturique et violurique.

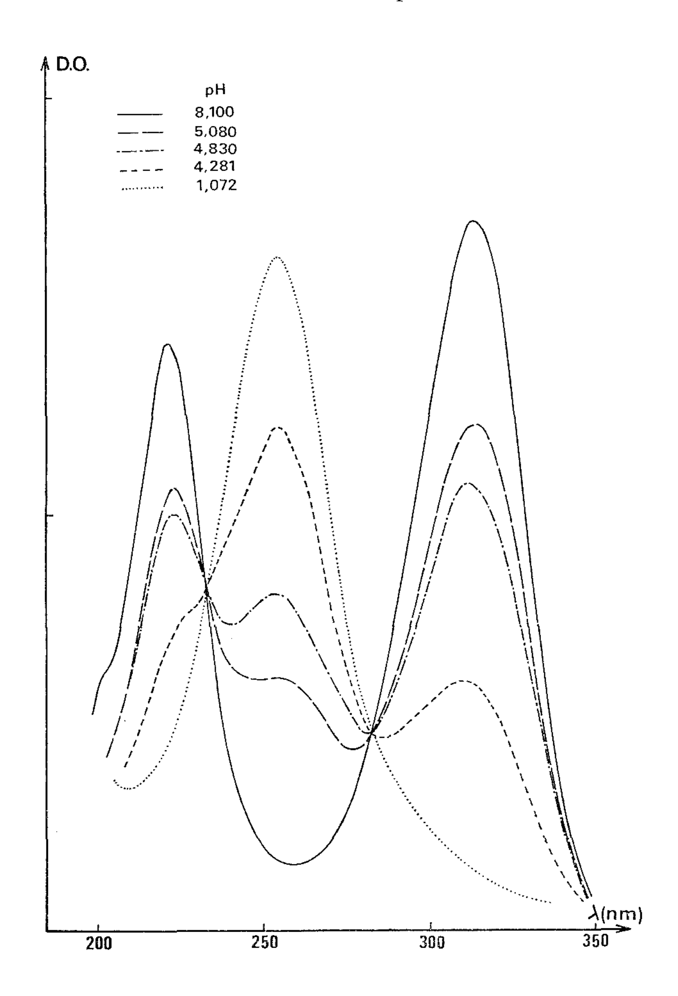
Dégradation ménagée de la caféine. — Cette méthode de Biltz (8) peut se résumer de la façon suivante :

$$\text{caféine} + KClO_3 \xrightarrow[HCl]{50^\circ C} \text{8 chlorocaféine}$$
$$\xrightarrow[SnCl_2 + HCl]{0^\circ C} \text{1, 1', 3, 3' tétraméthylalloxantinne}$$
$$\xrightarrow[HNO_3]{} \text{diméthylalloxanne}$$
$$\xrightarrow[NH_2OH,\ HCl]{} \text{acide 1.3 diméthylviolurique.}$$

Quoique plus longue et nécessitant des conditions strictes de concentrations et de température pour éviter toute réaction secondaire dans les premières étapes (cycles à 5 chaînons tels que 1.7 diméthylcaffolide ou encore acide diméthylparabanique), cette préparation

a été choisie pour la pureté de l'acide obtenu dans le stade final (> 99,9 %). En effet, l'acide est peu soluble tandis que le diméthylalloxanne et le chlorhydrate d'hydroxylamine le sont.

CONSTANTE D'ACIDITÉ. — Du fait de la teinte prononcée des solutions d'acide ou de sels alcalins, la spectrophotométrie ultraviolette et visible constitue une méthode de choix pour déterminer la constante d'acidité à côté de la pH-métrie.



De plus, dans ce cas, l'existence d'une seule acidité nous a permis de mettre au point la détermination des constantes par mesures de conductance et de comparer les résultats obtenus.

L'acide 1.3 diméthylviolurique et l'ion violurate présentent tous deux des absorptions caractéristiques dans l'ultraviolet (253 nm pour l'acide, 222 et 314 nm pour l'ion) comme le montrent les courbes de densité optique en fonction du pH. En visible, seul l'ion $C_6H_6N_3O_4^-$ absorbe à 540 nm.

Dans le domaine 200-350 nm, nous avons utilisé un tampon acétate maintenu à force ionique constante ($I = 10^{-1}$ M). En visible, vu le faible coefficient d'absorption molaire ($\varepsilon = 57{,}4\ cm^{-1}.l.mole^{-1}$), la concentration a été multipliée par 50 et fixée à $5\,10^{-3}$ M, la neutralisation étant faite par la soude.

TABLEAU I

Spectrophotométrie $-\log K_T$	pH-métrie $-\log K_T$	pH-métrie $-\log K_M$	Conductance $-\log K_T$
4,763 (253 nm)....	4,804 (KCl 0,1)	4,702	4,822 ([a])
4,761 (314 nm)....	4,806 (KNO_3 0,1)	4,703 4,680 ($NaNO_3$ 0,1)	4,823 ([b])
4,775 (540 nm)....	4,814 (KCl 0,05)	4,572 ($NaNO_3$ 0,5)	4,82 ([c])

([a]) Méthode de Shedlovsky, Fuoss, Wirth.
([b]) Méthode de Fuoss et Kraus.
([c]) Méthode de Ives.

TABLEAU II

Cation	Complexe 1/1	Complexe 2/1	Complexe 3/1
Cu^{2+}	5.10^4	$9{,}1.10^7$	–
Ni^{2+}	5.10^3	$1{,}34.10^6$	–
Co^{2+}	0	$3{,}28.10^5$	–
Zn^{2+}	$2{,}11.10^2$	–	–
Fe^{2+}	–	–	$1{,}77.10^{11}$

Dans sa forme simplifiée, la méthode conductimétrique utilise d'une part la relation entre la constante d'équilibre K d'une réaction et le degré de dissociation α, d'autre part la définition d'Arrhenius de ce degré de dissociation en fonction de la conductance d'un électrolyte ($\alpha = \Lambda/\Lambda_0$). Pour des concentrations finies, en tenant compte des interactions ioniques, des effets de relaxation et d'électrophorèse c'est-à-dire en corrigeant la définition du degré de dissociation par diverses fonctions comme celles de Shedlovsky, de Fuoss ou de Ives, la mesure de conductances permet d'accéder aux constantes d'acidité à condition qu'elles soient supérieures à 10^{-5} ([9]).

Par ailleurs, la méthode de Shedlovsky et Kay fournit la conductance du solvant sans qu'il soit nécessaire de la mesurer directement et par conséquent évite les erreurs de mesure sur cette conductance d'autant plus facilement que toute modification du solvant et, en particulier l'absorption de CO_2, se traduit par un faisceau de droites parallèles et non plus par une droite unique.

Le tableau I donne les valeurs des constantes thermodynamiques K_T ou mixtes K_M (exprimées en activité pour H^+ et en concentrations pour les autres espèces) selon les techniques utilisées.

Complexes et constantes de stabilité. — L'interaction de l'acide 1.3 diméthyl-violurique avec les cations divalents se traduit par un abaissement de pH relativement important nécessitant un étalonnage préalable des électrodes de verre dans le domaine de pH allant de 1,8 à 4,5.

A force ionique constante (milieu $NaNO_3$ 5.10^{-1} M), trois types de complexes existant selon la nature du cation : $M(C_6H_6N_3O_4)^+$, $M((C_6H_6N_3O_4)_2)$, $M((C_6H_6N_3O_4)_3)^-$.

Le tableau II donne les valeurs de constantes de stabilité.

Tous ces complexes sont fortement colorés (jaunes pour Cu, Ni, Co, bleu pour Fe) à l'exception de celui du zinc dont la teinte est voisine de celle des sels alcalins. Il est à noter que le complexe de l'ion cobalt II s'oxyde lentement à l'air.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) VALLADAS, DUBOIS et LEMERLE, *Comptes rendus*, 260, série C, 1965, p. 145; 261, série C, 1965, p. 972; 268, série C, 1969, p. 2137.

(2) TAYLOR, *Univ. Microfilms, Ann Arbor, Michigan*, Card MIC 60-4302.

(3) GILLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2373.

(4) LEERMAKERS et HOFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5664.

(5) SAEED, *Thèse d'Université*, Lille, 1973.

(6) SINGH et BANERJEE, *J. of Ind. Chem. Soc.*, 37, (11), 1960, p. 713.

(7) BILTZ et WITTEK, *Berichte*, 34, 1901, p. 3647.

(8) BILTZ, *Berichte*, 45, 1912, p. 3647.

(9) FUOSS et ASCARINA, *Electrolytic Conductance*, Interscience Publishers, New York, 1959.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres de phases dans les systèmes vanadium-métal-oxygène. Le système* MoO_2-V_2O_3-VO_2. Note (*) de Mme **Hildegard Kerner-Czeskleba** et M. **Bernard Cros**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système MoO_2-V_2O_3-VO_2 est étudié à 1 273 K dans le domaine de pression d'oxygène compris entre 10^{-12} et 10^{-6} atm. Des phases nouvelles, pseudo-binaires, de formule générale $V_2^{3+}Mo_{mx}^{4+}V_{m(1-x)}^{4+}O_{2m+3}$ ($m = 1$ à 6) et de types V_nO_{2n-1} ($n = 3$ à 8) se forment.

L'étude des oxydes mixtes de vanadium et molybdène est assez ancienne mais elle est limitée essentiellement aux binaires MoO_3-V_2O_5 [(1), (2)] et MoO_2-VO_2 (3).

Dans le cadre d'une étude générale des systèmes métal-vanadium-oxygène qui nécessite l'utilisation de techniques particulières de traitements thermiques sous atmosphère

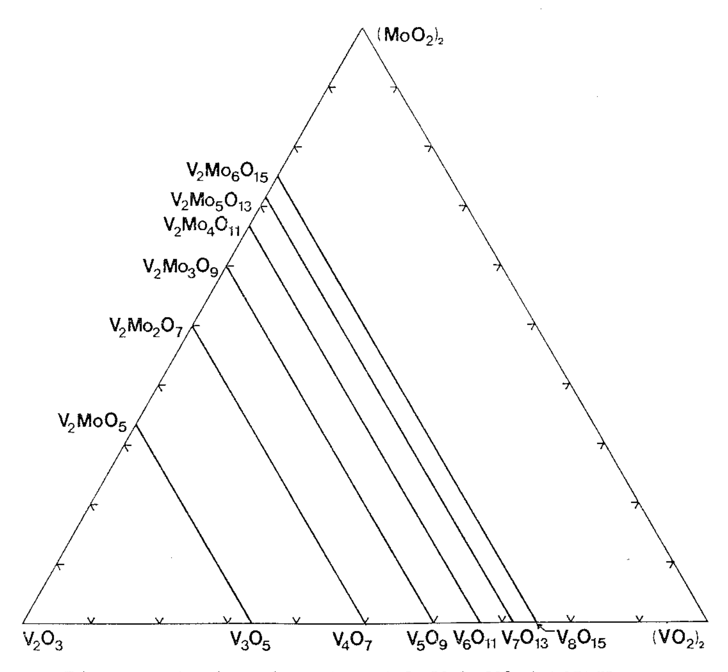


Diagramme des phases du système MoO_2-V_2O_3-VO_2 à 1 273 K.

contrôlée (4) pour faire apparaître les degrés d'oxydation intermédiaires des métaux, nous avons abordé le système Mo-V-O. Nous reportons ici l'étude du ternaire MoO_2-V_2O_3-VO_2.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Les traitements thermiques ont lieu à 1 273 K sous des atmosphères imposant des pressions partielles d'oxygène appartenant au domaine compris entre 10^{-12} et 10^{-6} atm. Ces atmosphères sont réalisées à partir de mélanges

contrôlés de CO_2 et H_2. Le détail des méthodes expérimentales a été décrit antérieurement [(5), (6)]. Les échantillons de départ sont des mélanges comprimés de V_2O_3 et Mo. Nous avons choisi cet état réduit des produits de départ car il permet de fixer plus rigoureusement la stœchiométrie des échantillons réactionnels que par exemple des mélanges de MoO_2 et VO_2. Au début du traitement thermique, l'atmosphère imposée est relativement oxydante (10^{-6} à 10^{-5} atm d'oxygène); au bout de 24 h, l'équilibre gazeux est déplacé jusqu'à la valeur définitive choisie.

Les phases en équilibre dans les produits obtenus après trempe sont identifiées par diffraction des rayons X. La composition exacte des échantillons traités est déduite de la calcination à l'air à 600°C de prises d'essai, connaissant le rapport Mo/V initial. Nous avons vérifié préalablement que dans les conditions thermodynamiques choisies, le molybdène est stable au degré d'oxydation +4, le vanadium coexistant aux degrés +3 et +4.

Résultats expérimentaux. — Le diagramme des phases isotherme est représenté sur la figure. Une série de phases nouvelles non stœchiométriques a été obtenue. Les compositions des solutions solides se situent sur des pseudo-binaires V_nO_{2n-1}-(V_2O_3, m MoO_2), avec $n = 3$ à 8 et $m = 1$ à 6. Les solutions solides ont le même type structural que l'oxyde V_nO_{2n-1} qui limite la phase pseudo-binaire. Les compositions (V_2O_3-m MoO_2), termes des solutions solides, sont stables à 1 273 K. Ce sont les composés définis nouveaux de formule générale $V_2\,Mo_mO_{2m+3}$, soit V_2MoO_5, $V_2Mo_2O_7$, $V_2Mo_3O_9$, $V_2Mo_4O_{11}$, $V_2Mo_5O_{13}$ et $V_2Mo_6O_{15}$.

Interprétation des résultats. — L'analyse qui nous a permis de situer la composition des solutions solides sur les pseudo-binaires V_nO_{2n-1}-$V_2Mo_mO_{2m+3}$ montre que ces phases non stœchiométriques se forment par remplacement, dans le réseau des oxydes V_nO_{2n-1}, des ions V^{4+} par des ions Mo^{4+}. Les solutions solides ont les compositions :

$$V_2^{3+}\,Mo_x^{4+}\,V_{1-x}^{4+}\,O_5,\quad V_2^{3+}\,Mo_{2x}^{4+}\,V_{2-2x}^{4+}\,O_7,\quad V_2^{3+}\,Mo_{3x}^{4+}\,V_{3-3x}^{4+}\,O_9,$$
$$V_2^{3+}\,Mo_{4x}^{4+}\,V_{4-4x}^{4+}\,O_{11},\quad V_2^{3+}\,Mo_{5x}^{4+}\,V_{5-5x}^{4+}\,O_{13},\quad V_2^{3+}\,Mo_{6x}^{4+}\,V_{6-6x}^{4+}\,O_{15}.$$

Il n'a pas été observé de discontinuité de ces phases pseudo-binaires de formule générale $V_2^{3+}Mo_{mx}^{4+}V_{m(1-x)}^{4+}O_{2m+3}$ et les composés définis $V_2^{3+}Mo_m^{4+}O_{2m+3}$ qui s'obtiennent par substitution complète du molybdène (IV) au vanadium (IV) sont isostructuraux des composés V_nO_{2n-1}.

Discussion. — Le diagramme d'équilibre des phases du système MoO_2-V_2O_3-VO_2 est analogue à celui du système TiO_2-V_2O_3-VO_2 (4), où des phases pseudo-binaires de type V_nO_{2-1} se forment également par substitution $Ti^{4+} \leftrightarrow V^{4+}$. Le molybdène, le titane et le vanadium possèdent une particularité commune : les oxydes intermédiaires de ces éléments appartiennent à la famille des composés de Wadsley (7) caractérisés par une structure à plans de cisaillement; mais si le vanadium et le titane forment des séries homologues et isostructurales V_nO_{2n-1} et Ti_nO_{2n-1} (où existent les degrés d'oxydation +3 et +4 du métal), le molybdène se différencie et la série Mo_nO_{3n-1} fait intervenir les ions Mo^{5+} et Mo^{6+}. La formation des phases mixtes où coexistent le vanadium (III), le vanadium (IV) et le molybdène (IV) est donc plus remarquable.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) A. MAGNELI et B. BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 581 et 585.
(2) M. NOLF, *Thèse*, Lille, 1966.
(3) B. O. MARINDER, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 909.
(4) B. CROS, *Thèse*, Montpellier, 1976.
(5) B. CROS et G. TOURNÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1085.
(6) B. CROS et G TOURNÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2004.
(7) A. D. WADSLEY, *Non-Stoichiometric Compounds*, L. MANDELCORN Éd., Academic Press, New York, 1964.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugéne-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux composés oxofluorés du molybdène* (IV) *et* (III). Note (*) de Mme **Myriam Lamache**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les conditions de formation de deux nouveaux oxofluorocomplexes de Mo^{IV} et Mo^{III} sont précisées. L'analyse centésimale et l'examen de leurs spectres infrarouges indiquent qu'il s'agit d'espèces dimères qui correspondent aux formules $Mo_2O_2F_4(H_2O)_4$ et $Mo_2OF_4(H_2O)_6$.

Un certain nombre de composés oxofluorés du molybdène (VI) ou (V) ont été synthétisés et étudiés à l'état solide ces dernières années. Leurs structures sont généralement connues, le molybdène y apparaît comme hexacoordiné.

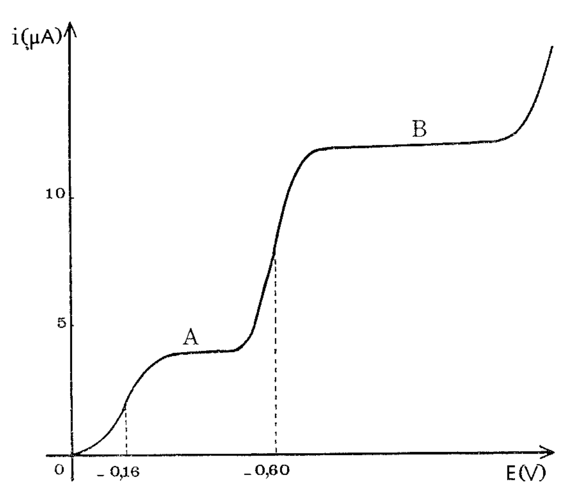


Fig. 1. — Mo^{VI}, 2.10^{-3} M, HF 0,5 M.

Dans le cas de Mo^{VI}, les dérivés isolés sont mononucléaires et octaédriques; il s'agit des espèces : MoO_2F_2, 2 H_2O [1]; MoO_2F_2, 2 DMSO; MoO_2F_2, *o*-phénanthroline [2]; $[MoO_2F_3(H_2O)]^-$ [3]; $[MoO_2F_4]^=$ [4] et $[MoO_3F_2(H_2O)]^{2-}$ [5]; pour Mo^V, en plus des composés $MoOF_3$, *o*-phénanthroline [6] et $[MoOF_5]^=$ [7], deux espèces dimères ont été isolées : $Mo_2O_3F_4(H_2O)_4$ et $Mo_2O_3F_4(\text{dipyridyle})_2$ [6].

Dans le présent travail, nous décrivons les conditions de formation et la caractérisation de nouveaux complexes oxofluorés du molybdène (IV) et du molybdène (III), qui sont les premiers à avoir été isolés, si l'on excepte toutefois l'espèce $Mo^{III}OF$, 3,5 H_2O préparée en 1927 par Wardlaw [8].

I. Préparation et analyse des solides. — *a. Oxofluoromolybdène* (IV). — Après addition de fluorure de potassium à une solution 0,4 M de Mo^{IV} de pH 1 [le molybdène se trouve, dans ces conditions, sous forme d'ion MoO^{++} rouge [9]] on observe la formation d'un précipité poudreux violet lorsque le rapport $|F^- \text{ introduit}|/|Mo|$ est supérieur à 20.

Le solide est lavé à l'eau, puis à l'éthanol, et séché à l'éther. Sa composition en molybdène est déterminée par polarographie, après dissolution dans l'acide chlorhydrique M.

Le polarogramme présente alors une seule vague cathodique (−0,43 V/E.C.S.), caractéristique de la présence de Mo^{IV}, et dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de molybdène.

Les fluorures sont dosés au moyen du complexe ferrisulfosalicylique ([10]) ou par l'ériochrome cyanine R ([11]), après destruction de l'oxofluoromolybdène (IV) en milieu alcalin et élimination de Mo^{IV} sous forme d'hydroxyde insoluble.

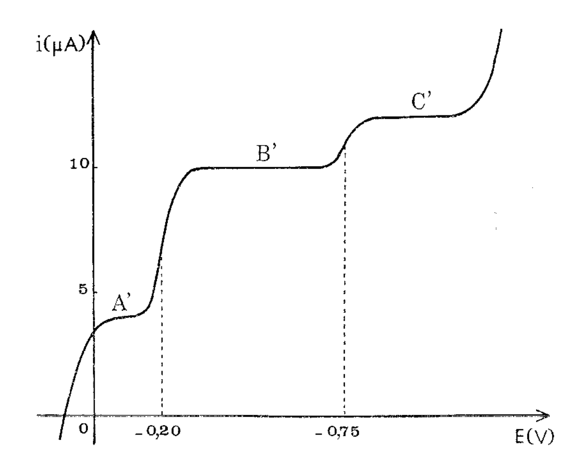


Fig. 2. — Mo^{VI}, 2.10^{-3} M, acide paratoluènesulfonique 1 M.

Les résultats des dosages portant sur différents échantillons sont reproductibles, ils indiquent que le composé contient deux fluor par molybdène. Nous avons vérifié qu'il n'entre pas de potassium dans sa composition.

Sa masse moléculaire, déterminée après séchage de plusieurs heures à 110°C, rapportée à 1 atome-g de Mo, est égale à 188, ce qui correspond à la formule brute $MoOF_2$, 2 H_2O.

Le composé est stable à l'air, et ne s'oxyde pas à température ordinaire.

b. Réductions électrochimiques de Mo^{VI} *dans l'acide fluorhydrique dilué.* — Le polarogramme d'une solution de Mo^{VI} de concentration 10^{-4} à 10^{-3} M dans l'acide fluorhydrique 0,2 M à 1 M, présente deux vagues cathodiques irréversibles A et B (*fig.* 1), dont les hauteurs respectives correspondent aux échanges de 1 e^- et 2 e^-. B étant situé au potentiel de réduction de Mo^V en Mo^{III} dans le même milieu, la réduction s'effectue selon les étapes :

$$Mo^{VI} \underset{A}{\overset{1e^-}{\Rightarrow}} Mo^{V} \underset{B}{\overset{2e^-}{\Rightarrow}} Mo^{III}.$$

Ce mécanisme est plus simple que celui observé en milieu non complexant. Dans l'acide paratoluènesulfonique 1 M, B se dédouble, en effet, en deux vagues B′ et C′ (*fig.* 2) dont

les hauteurs varient avec la concentration du molybdène et l'acidité. Il a été montré que ce dédoublement est attribuable à la réduction en Mo^{III} de deux formes de Mo^{V} de condensations différentes ([12]).

Des réductions électrolytiques de solutions de Mo^{VI} 2.10^{-2} M dans l'acide fluorhydrique 0,2 M à 1 M, en présence de fluorure (ou chlorure) de potassium 0,4 M, ont été effectuées sous atmosphère d'argon, et sur cathode de mercure agitée; le potentiel imposé correspondant au palier de A ou de B.

Dans les deux cas, elles conduisent après passage de un faraday par mole de molybdène, à la formation quantitative de Mo^{V} qui ne présente pas de vague anodique dans ce milieu. Si l'on poursuit l'électrolyse au palier de B, on observe la formation d'un précipité noir, le courant d'électrolyse s'annulant lorsque 3 F par Mo ont été consommés. Le molybdène est alors entièrement précipité.

Le solide obtenu, facilement oxydable à l'air, est recueilli sous argon, lavé à l'eau désaérée et à l'alcool éthylique. Les mêmes dosages que précédemment ont été effectués, le molybdène étant dosé par polarographie, après oxydation ménagée de Mo^{III} en Mo^{IV} par l'air. Le complexe, moléculaire, contient également deux fluor par molybdène; sa masse molaire, rapportée à 1 Mo, est 198.

II. Spectres infrarouges. — Ils ont eteénregistrés sur spectrophotomètre « Perkin-Elmer » type 457, en utilisant la technique de la pastille de bromure de potassium. Quel que soit le degré d'oxydation du molybdène et son environnement, il est possible de distinguer grâce aux spectres infrarouges, l'oxygène doublement lié au molybdène, de celui situé en position pontée. En effet, la fréquence de vibration de la liaison Mo=O est située dans la zone 1 000–900 cm^{-1}, alors que les ponts Mo–O–Mo donnent lieu à une bande d'intensité forte dans la région 800–700 cm^{-1} ([13]).

Les spectres infrarouges des composés isolés présentent, en plus de la bande d'absorption de l'eau s'étalant de 3 600 à 2 800 cm^{-1}, un pic d'intensité forte à 750 cm^{-1} prouvant l'existence de ponts Mo–O–Mo, ainsi que plusieurs pics d'intensité faible [respectivement à 560, 510, 480 et 430 cm^{-1} pour l'oxofluoromolybdène (IV) et 535, 505, 485 et 465 cm^{-1} pour l'oxofluoromolybdène (III)] correspondant aux vibrations des liaisons molybdène-fluor. De ces résultats, il ressort que les composés isolés sont bicondensés; compte tenu des formules brutes trouvées, on peut envisager pour chacun d'eux les structures suivantes:

```
     H2O          H2O                    F      OH2 H2O        F
F     |     O      |     F                \      /     \      /
  \   |IV /   \    |IV  /                  \III /       \III /
     Mo           Mo             et   H2O——Mo———O———Mo——OH2
  /   |   \   /    |    \                  /    \       /    \
F     |     O      |     F                F     OH2 H2O       F
     H2O          H2O
```

Il est à signaler que l'espèce $Mo_2^{IV}O_2F_4(H_2O)_4$ est le premier composé binucléaire de Mo^{IV} à avoir été isolé.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) N. S. Nikolaev et A. A. Opalovskii, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 129, 1959, p. 801.
(2) R. Kergoat et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2932.
(3) W. P. Griffith et T. D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 675.
(4) D. Grandjean et R. Weiss, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3049,

(5) N. S. Nikolaev et A. A. Opalovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4, 1959, p. 532.

(6) R. Kergoat et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1746.

(7) P. C. H. Mitchell, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20, 1966, p. 103; D. Grandjean et R. Weiss, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1967, p. 3054.

(8) W. Wardlaw et R. L. Wornell, *J. Chem. Soc.*, 1, 1927, p. 1089.

(9) M. Lamache, *J. Less. Com. Metals*, 39, 1975, p. 179.

(10) G. Charlot, *Les Méthodes de la Chimie Analytique*, 5e édition, Masson, Paris, 1966, p. 753.

(11) S. Megregian, *Analyt. Chem.*, 26 (7), 1954, p. 1161.

(12) M. Lamache et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 2, 1973, p. 384.

(13) F. A. Cotton, *J. Less-Common Metals*, 36, 1974, p. 13.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Pyrolyse de sels et de l'hydroxyde de diméthyl*-1.1 *benzyl*-2 *pipéridinium*. Note (*) de MM. **Charles Glacet**, **Bruno Hasiak** et **André Benattar**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition thermique de l'hydroxyde ou de l'acétate de diméthyl-1.1 benzyl-2 pipéridinium s'effectue principalement par élimination d'un hydrogène benzylique de la chaîne latérale.

La dégradation thermique des sels et hydroxydes de pipéridinium α substitués a été étudiée par Hasiak [(1), (2), (3)]. En particulier, il a montré l'importance de l'acidité des hydrogènes en β de l'azote portés par la chaîne latérale sur l'évolution thermique, par réaction d'élimination, des sels et hydroxydes correspondants.

Le présent travail, qui porte sur la pyrolyse de sels et de l'hydroxyde du diméthyl-1.1 benzyl-2 pipéridinium I, nous a permis de confirmer ces résultats.

Le chlorure de pipéridinium quaternaire a été obtenu par cyclisation de Gabriel du chloro-1 diméthylamino-5 phényl-6 hexane; ce dernier résulte de l'estérification par le chlorure de thionyle du diméthylamino-5 phényl-6 hexanol-1 suivant le mode opératoire utilisé par Hasiak (1). Le rendement global de ces deux opérations est de 75 %. L'aminoalcool de départ est préparé avec un rendement de 88 % par condensation du chlorure de benzylmagnésium et du diméthylamino-2 tétrahydropyranne selon la méthode de Glacet (4). Ce chlorure de pipéridinium conduit, par action de Ag_2O à la base ammonium quaternaire qui peut être salifiée par l'acide acétique.

Les résultats des pyrolyses de sels et de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 benzyl-2 pipéridinium sont reportés dans le tableau.

$CH_2C_6H_5$ II

CH_3

$CH_2C_6H_5$ $\xrightarrow{T°}$ $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-CH=CH-C_6H_5$ III

trans

CH_3 CH_3 Y^-

$(CH_3)_2N-(CH_2)_4-CH=CH-C_6H_5$ IV

$Y = Cl, OH, CH_3CO_2$. cis

TABLEAU

Y	Rdt (%)	Composition du pyrolysat en moles (%) II	III	IV	Divers
Cl.........	78	90	8	–	2
OH........	89	–	95	5	–
CH_3CO_2....	86	21	79	–	–

Le produit majoritaire obtenu lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de I est le diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5 *trans* III. Il peut provenir de deux attaques différentes par le nucléophile qui se traduisent par une élimination, attaque soit sur l'un des hydrogènes benzyliques, soit sur l'hydrogène équatorial porté par le carbone en 3 du cycle; cette dernière conduirait au diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4 qui se transposerait en III par l'intermédiaire d'un carbanion formé dans le milieu fortement basique. Cette hypothèse ne peut être retenue; nous avons en effet synthétisé sélectivement le diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4 suivant le schéma ci-dessous, nous avons vérifié que ce produit ne subissait aucune transposition lorsqu'il était placé dans les conditions de pyrolyse de l'acétate ou de l'hydroxyde de pipéridinium I.

(dihydropyranne) + Cl_2 ⟶ (dichloro-2,3 tétrahydropyranne) + $C_6H_5CH_2MgCl$ ⟶ (chloro-3 benzyl-2 tétrahydropyranne)

$\xrightarrow{Na}$ $HO-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2C_6H_5$

$$C_6H_5CH_2-CH=CH-(CH_2)_3-OH \xrightarrow[2)\ (CH_3)_2NH]{1)\ PBr_3} C_6H_5CH_2-CH=CH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$$

Lors de la pyrolyse de l'acétate de I, l'acidité des hydrogènes benzyliques favorise l'attaque par le nucléophile faible CH_3CO_2. La pyrolyse conduit ainsi à un taux d'élimination (amine III) important comparativement aux pyrolyses d'acétates d'α-alkyl pipéridinium [(2), (3)]. Nous n'avons pas décelé d'esters acétiques d'aminoalcools provenant d'une réaction SN2 sur les carbones 2 ou 6 du cycle.

La pyrolyse du chlorure de pipéridinium I fournit principalement la pipéridine II (tableau). La réaction consiste donc en une substitution d'un méthyle porté par l'azote. Le nucléophile faible Cl^- donne très peu d'amine éthylénique III, alors que celle-ci constitue encore le produit principal de la pyrolyse de l'acétate I.

Les analyses des mélanges ont été effectuées par CPV sur une phase fixe constituée de 75 % de « Carbowax 20M » et de 25 % de potasse déposés sur « Chromosorb P ». L'isolement des produits purs a été effectué soit par distillation fractionnée, soit par CPV préparative.

A l'exception de la pipéridine II [(5), (6), (7)], les produits isolés étaient inconnus. Leur formule a été établie par analyse élémentaire, indice d'hydrogène, caractéristiques spectroscopiques infrarouge et RMN. L'amine éthylénique *cis* IV a été caractérisée par comparaison avec un échantillon de synthèse obtenu suivant :

$$HO-(CH_2)_4-OH \xrightarrow[(2^o)\ PBr_3]{(1^o)\ SOCl_2} Br-(CH_2)_4-Cl + C_6H_5-C\equiv C-Na \longrightarrow C_6H_5-C\equiv C-(CH_2)_4-Cl$$

$$C_6H_5-C\equiv C-(CH_2)_4-Cl \xrightarrow{(CH_3)_2-NH} C_6H_5-C\equiv C-(CH_2)_4-N(CH_3)_2$$

$$\xrightarrow{H_2,\ Pd\ Lindlar} \underset{cis}{C_6H_5-CH=CH-(CH_2)_4-N(CH_3)_2} \quad (IV)$$

DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS .

Diméthylamino-5 *phényl*-6 *hexanol*-1. — $C_{14}H_{23}NO$; $É_{10}$ 178-179°, n_D^{23} = 1,519 0. Iodométhylate : F_{inst} 148°.

Chlorure de diméthyl-1.1 *benzyl*-2 *pipéridinium* (*I*). — $C_{14}H_{22}ClN$; F_{inst} 209°.

Méthyl-1 *benzyl*-2 *pipéridine* (*II*). — $C_{13}H_{19}N$; $É_{10}$ 131-132°, n_D^{23} = 1,527 1. Picrate : F 180°.

Diméthylamino-1 *phényl*-6 *hexène*-5 trans (*III*). — $C_{14}H_{21}N$; $É_{10}$ 147-148°, n_D^{23} = 1,526 3. Picrate : F 109°.

Diméthylamino-1 *phényl*-6 *hexène*-5 cis (*IV*). — $C_{14}H_{21}N$: $É_{10}$ 134°, n_D^{23} = 1,520 1. Picrate : F 86°.

Diméthylamino-1 *phényl*-6 *hexène*-4. — $C_{14}H_{21}N$; $É_{10}$ 135-136°, n_D^{23} = 1,505 0. Picrate : F 102°.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) B. HASIAK et C. GLACET, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 719.
(2) C. GLACET et B. HASIAK, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1988.
(3) B. HASIAK et C. GLACET, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 899.
(4) C. GLACET et A. GAUMETON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1501.
(5) R. LUKES et O. CERVINKA, *Chem. Listy*, 22, 1957, p. 1203.
(6) L. P. A. FERY et L. VAN HOVE, *Bull. Soc. chim. Belges*, 68, 1959, p. 65.
(7) S. M. MCELVAIN et J. F. VOZZA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 896.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
Bât. C 4, 1er étage,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des amines primaires sur les tétrahydro-oxazin-*1.3 *ones-*2 N-*substituées.* Note (*) de Mlle **Le Thi Nhut Hoa**, MM. **Chu Pham Ngoc Son**, **Le Khac Huy** et **Nguyen Huu Tinh**, transmise par M. Raymond Calas.

La théorie des réactions sous contrôle de charge et sous contrôle frontalier de Klopman permet d'expliquer la réaction des amines aliphatiques primaires avec la butyl-3 tétrahydrooxazin-1.3 one-2. Un état de transition de ce mode d'attaque sur le groupement méthylène adjacent à l'oxygène de l'uréthane hexacyclique est proposé grâce à l'étude cinétique de la réaction des amines aromatiques primaires sur les aryl-3 tétrahydrooxazin-1.3 ones-2.

Dans les Notes antérieures [(1), (2)] nous avons indiqué que les amines aliphatiques primaires réagissent avec la tétrahydrooxazine-1.3 one-2 (**1** *a*) :

```
        O
        ||
        C
      /   \
    NH     O
    |      |
   CH2    CH2
      \  /
      CH2
```

sur le groupement carbonyle avec formation d'hydroxyurées, alors que les amines aromatiques primaires attaquent le groupement méthylène adjacent à l'oxygène avec décarboxylation et production des (N-arylamino)-3 amino-1 propanes. Au contraire toutes les amines du type $Ar(CH_2)_nNH_2$ ($n = 0, 1, 2$) réagissent sur le groupement méthylène adjacent à l'oxygène de la phényl-3tétrahydrooxazin-1.3 one-2 (**1** *b*). Une explication a été proposée, elle fait intervenir la théorie des réactions sous contrôle de charge et sous contrôle frontalier de Klopman [(3) à (6)].

Pour montrer l'importance de cette théorie dans l'interprétation ou même dans la prédiction des mécanismes réactionnels, nous avons étudié le comportement des amines aliphatiques primaires à l'égard de la butyl-3 tétrahydrooxazin-1.3 one-2 (**1** *c*). Nous avons en outre examiné du point de vue cinétique le mécanisme de la réaction des amines sur le groupement méthylène des aryl-3 tétrahydrooxazin-1.3 ones-2.

Nos résultats expérimentaux montrent que la réaction des amines $Ar(CH_2)_nNH_2$ ($n = 1, 2$) avec **1** *c* se produit intégralement sur le groupement méthylène adjacent à l'oxygène mais avec une vitesse plus faible que celle observée avec le composé **1** *b*. Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre de la réaction de la phénéthylamine sur **1** *b* et **1** *c* à 196°C dans l'amine utilisée comme solvant (rapport amine/uréthane = 3) sont respectivement de $1{,}9 \cdot 10^{-1}\ h^{-1}$ et $3{,}2 \cdot 10^{-2}\ h^{-1}$. Nous avons vérifié que *l'absence* d'attaque sur le carbonyle de **1** *c* n'est pas dû à l'encombrement stérique, car le chlorure d'isopropylmagnésium réagit totalement sur C=O avec formation de la N-butyl N-(hydroxy-3 propyl) isobutyramide (Rdt 79 %). Le mode de réaction des amines aliphatiques primaires avec **1** *c* peut être expliqué de façon satisfaisante en utilisant l'expression de l'énergie de perturbation de Klopman [(3), (4)]. L'introduction du groupement butyle donneur d'électrons non seulement diminue l'interaction covalente par augmentation de l'énergie orbitale BV relative à C=O mais encore de façon importante l'interaction coulombienne par suite

de la décroissance de charge positive du carbone du carbonyle. La réaction sous contrôle de charge de l'amine sur C=O est donc défavorisée. L'importance du facteur coulombien dans le choix du site d'attaque est montrée nettement dans la réaction de l'amino-magnésien $C_6H_5NHMgCl$ sur **1** *b*. Alors que l'aniline réagit avec **1** *b* sur le groupement méthylène, son magnésien, possédant une charge négative plus importante, attaque le groupement carbonyle de **1** *b* avec formation de la N-(hydroxy-3 propyl) N,N'-diphénylurée (Rdt 70 %). Il nous reste à expliquer la diminution de vitesse de réaction déjà mentionnée. Par rapport à **1** *b*, l'effet donneur d'électrons du substituant butyle provoque une plus faible polarisation de la liaison CH_2—O de **1** *c*, donc une décroissance du coefficient de l'orbitale atomique de l'atome de carbone dans l'expression de l'orbitale BV relative à CH_2—O. De plus, il se produit une augmentation d'énergie de cette orbitale BV; l'un et l'autre facteurs tendent à défavoriser l'interaction covalente entre l'amine et le groupement méthylène de **1** *c*, entraînant ainsi une diminution de la vitesse de réaction.

TABLEAU I

*Cinétique de la réaction de la p-toluidine sur les aryl-*3 *tétrahydrooxazin-*1.3 *ones-*2
(Solvant : dibenzyléther, t° de réaction : 196,0 ± 0,5°C)

Ar	$k.10^7$ l.mol^{-1}.s^{-1}	$k.10^7$ l.mol^{-1}.s^{-1} (moyenne)	$\rho_{Hammett}$
p-Cl—C_6H_4...	16,60; 16,72	16,66	ρ = 0,57
C_6H_5........	11,92; 11,64	11,78	(*r* = 0,993, *s* = 0,013)
p-Me—C_6H_4..	10,01; 9,87	9,94	-

Nous avons ensuite déterminé l'état de transition de la réaction des amines aromatiques primaires sur les aryl-3 tétrahydrooxazin-1.3 ones-2. Les données expérimentales montrent que cette réaction d'attaque sur le groupement méthylène est du deuxième ordre par rapport à l'uréthanne cyclique et à l'amine utilisées (tableaux I et II).

TABLEAU II

Cinétique de la réaction de R—C_6H_4—NH_2 *sur la phényl-*3 *tétrahydrooxazin-*1.3 *one-*2
(Solvant : dibenzyléther, t° de réaction : 196,0 ± 0,5°C, rapport amine-uréthanne = 3)

R	$k.10^7$ l.mol^{-1}.s^{-1}	$k.10^7$ l.mol^{-1}.s^{-1} (moyenne)	$\rho_{Hammett}$
p-NMe_2......	37,76; 37,78	37,77	ρ = −0,76
p-MeO.......	14,96; 15,42	15,19	(*r* = 0,997, *s* = 0,017)
p-Me.........	11,92; 11,64	11,78	-
H...........	8,83; 8,57	8,70	-

Ces résultats permettent de déduire les conclusions suivants :

— L'attaque sous contrôle frontalier des amines sur le groupement méthylène des uréthannes hexacycliques est favorisée à la fois par des substituants donneurs d'électrons sur les agents nucléophiles et par des substituants accepteurs d'électrons sur l'uréthanne cyclique.

— Les valeurs relativement faibles de ρ indiquent un état de transition faiblement chargé :

En conclusion, la théorie de Klopman permet de prédire correctement les sites réactionnels des agents nucléophiles sur les uréthannes cycliques. L'attaque sur C=O est favorisée par des réactifs « durs », porteurs d'une charge négative assez importante. Au contraire, la réaction sur le groupement méthylène est facilitée par des réactifs « mous », possédant une densité électronique moins importante et par des substituants abaissant l'énergie de l'orbitale BV relative à C=O ou encore la charge positive sur le carbone du carbonyle de l'uréthanne cyclique.

(*) Séance du 29 mars 1976.

(1) Le Thi Nhut Hoa, Chu Pham Ngoc Son, Nguyen Huu Tinh et H. C. Beachell, *Comptes rendus*, série C, 1975, p. 139.

(2) Le Thi Nhut Hoa, Chu Pham Ngoc Son, Le Khac Huy et Nguyen Huu Tinh, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1269.

(3) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 223.

(4) G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, John Wiley, New York, 1974, p. 55-109.

(5) O. Eisenstein, J.-M. Lefour, C. Minot, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1310.

(6) B. Deschamps, Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 527.

Département de Chimie physique organique,
Faculté des Sciences,
B. P. n° A-2,
Ville Ho Chi Minh,
Vietnam.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Prévision du coefficient de diffusion mutuel des mélanges liquides binaires en fonction de la composition.* Note (*) de MM. **Victor Sanchez** et **Michael Clifton**, présentée par M. Georges Champetier.

On propose une corrélation empirique permettant le calcul des coefficients de diffusion mutuels des mélanges binaires. Il faut pour cela connaître les coefficients de diffusion à dilution infinie et les coefficients d'activité ainsi qu'une valeur du coefficient de diffusion mutuel pour une fraction molaire voisine de 0,5. Des exemples d'application sont donnés pour des mélanges de nature différente.

La connaissance des coefficients de diffusion est indispensable au traitement de nombreux problèmes de transfert de matière. Dans le cas précis des mélanges binaires, le coefficient de diffusion mutuel isotherme D_{12} varie avec la composition du système suivant une loi qu'il est impossible de prévoir à partir de la seule connaissance des propriétés des corps purs. La mesure de ces coefficients de diffusion aux diverses compositions est une opération longue et délicate de sorte que peu de mélanges binaires ont fait l'objet d'une étude expérimentale. De fait les tables de constantes sont pauvres en données de ce type et, en cas de besoin, il faut avoir recours à quelques relations semi-empiriques autorisant l'estimation d'une valeur numérique du coefficient de diffusion à partir d'un minimum de données : coefficients de diffusion des constituants du mélange à dilution infinie, D_{12}^0 et D_{21}^0, variation de l'activité a_i du constituant i avec la composition x_i, viscosités des corps purs et du mélange.

Toutes ces relations conviennent pour les mélanges proches de l'idéalité mais sont moins appropriées au cas des mélanges réguliers et donnent des écarts importants avec la réalité pour les mélanges associés. Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant de rechercher une relation applicable à tous les mélanges quelle que soit leur nature, mais exigeant en contrepartie la connaissance d'une donnée expérimentale supplémentaire.

L'expression du coefficient de diffusion mutuel qui semble la plus acceptable du point de vue théorique est celle développée par Bearman [1] à partir de la mécanique statistique :

$$D_{12} = (x_1 D_2 + x_2 D_1)\beta \left\{ \frac{x_1 \varphi_{12}}{x_1 \varphi_{12} + x_2 \varphi_{22}} + \frac{x_2 \varphi_{12}}{x_2 \varphi_{12} + x_1 \varphi_{11}} \right\}^{-1}, \tag{1}$$

x_1 et x_2 sont les fractions molaires en constituants 1 et 2 respectivement ($x_1+x_2 = 1$); D_1 et D_2 sont les coefficients d'auto-diffusion des constituants 1 et 2 dans le mélange et φ_{ii} et φ_{ij} ($i, j = 1, 2$) les coefficients de friction des particules respectivement dans le corps pur i et dans le mélange; $\beta = (\partial \ln a_i / \partial \ln x_i)_{TP}$ est appelé « facteur thermodynamique ».

Lorsque la condition

$$\varphi_{12} = (\varphi_{11}\varphi_{22})^{1/2} \tag{2}$$

est vérifiée, l'équation 1 se simplifie. Le terme dans l'accolade devient égal à 1 et l'on retrouve ainsi l'équation classique de Darken [2].

Pour les mélanges idéaux, le coefficient de diffusion se réduit à l'expression :

$$D_{12}^{id} = D_1 x_2 + D_2 x_1. \tag{3}$$

L'utilisation conjointe des équations (1) et (3) convient mal à des estimations prévisionnelles. D'une part, les coefficients de friction φ_{12} demeurent inconnus, d'autre part, la détermination expérimentale des coefficients D_1 et D_2 est plus complexe que celle du coefficient D_{12} lui-même.

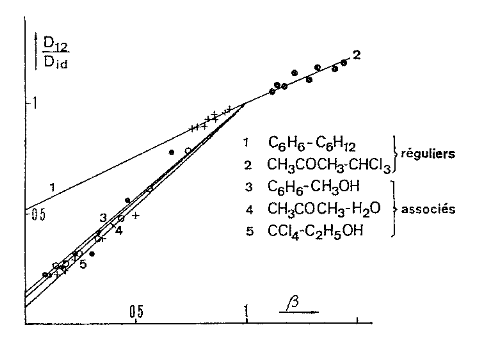
Cependant, pour les mélanges idéaux, l'expérience montre que la variation du coefficient de diffusion avec la composition peut se mettre sous la forme [3] :

$$D_{12}^{id} = D_{12}^0 x_2 + D_{21}^0 x_1. \tag{4}$$

En substituant l'équation 4 à l'équation 3 et en l'associant à l'équation 1 on obtient :

$$D_{12} = (D_{12}^0 x_2 + D_{21}^0 x_1) . \beta . F(x_1 \varphi_{ij}). \tag{5}$$

Dans cette dernière expression les coefficients de diffusion à dilution infinie D_{12}^0 et D_{21}^0 sont plus faciles à déterminer que les coefficients d'auto-diffusion D_1 et D_2; ils peuvent à la rigueur être calculés. Seule la fonction $F(x, \varphi_{ij})$ n'est pas connue et elle ne peut être



Variation du rapport D_{12}/D_{id} en fonction du facteur thermodynamique β.

calculée théoriquement que de façon très approximative. On sait seulement qu'elle est égale à l'unité quand x_1 est égal à 1 ou à 0. Pour avoir une idée de sa variation en fonction de la composition on peut porter la valeur de

$$\frac{D_{12}}{D_{12}^0 x_2 + D_{21}^0 x_1} = \beta F(x, \varphi) \text{ en fonction de } \beta.$$

On constate alors que pour tous les mélanges binaires pour lesquels on connaît les différents coefficients de diffusion D_{12}, D_{12}^0, D_{21}^0, D_1 et D_2, on obtient une variation qui, dans presque tous les cas est sensiblement linéaire. Un exemple concernant quelques mélanges réguliers et associés est donné sur la figure. Notons que la représentation est analogue quand on utilise D_1 et D_2 conformément à l'équation (1). Cette droite passe par le point de coordonnées (1,1) et son équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{D_{12}}{x_2 D_{12}^0 + x_1 D_{21}^0} = \beta F(x, \varphi) = (1-m) + m\beta. \tag{6}$$

La pente, m, est différente pour chaque système. Elle est en général différente de 1 ce qui montre que la relation (2) est rarement vérifiée.

Cette équation (6) peut être commodément utilisée à des fins prévisionnelles. Il suffit pour cela de connaître outre les coefficients de diffusion à dilution infinie D_{ij}^0 et le facteur thermodynamique β, la valeur du paramètre m. Cette exigence supplémentaire nécessite la connaissance d'une seule valeur expérimentale du coefficient de diffusion mutuel du mélange.

TABLEAU I

Comparaison des résultats calculés et expérimentaux

Système	Données			Écarts moyens			
	β	D	m	Ce travail	Réf. (2)	Réf. (14)	Réf. (15)
C_6H_6-C_6H_{12}	(5)	(10), (13)	0,48	0,02	0,04	0,20	0,05
CH_3COCH_3-$CHCl_3$	(6)	(10), (12)	0,41	0,05	0,36	0,30	0,08
CCl_4-C_2H_5OH	(7)	(11)	0,87	0,05	0,39	0,21	0,23
C_6H_6-CH_3OH	(8)	(11)	0,85	0,11	0,59	0,35	0,25
CH_3COCH_3-H_2O	(9)	(10)	0,91	0,10	0,45	0,28	0,43

Pour obtenir une bonne précision de la pente m, on a choisi dans ce travail, la valeur du coefficient de diffusion correspondant à la composition du mélange pour laquelle la courbe $\beta = f(x)$ présente un extrémum. Pour les mélanges réguliers cet extrémum est obtenu pour une valeur proche de la composition équimoléculaire. A l'aide de cette pente, on a ensuite calculé les valeurs de D_{12} pour différents systèmes binaires, les fractions molaires des mélanges variant de 0,1 en 0,1 dans toute la gamme.

Pour les mélanges considérés ici, l'écart moyen, déterminé pour l'ensemble des points entre les valeurs calculées et expérimentales, est comparé dans le tableau à celui obtenu à partir d'équations prévisionnelles classiques. Dans ce tableau figurent également les valeurs de m ainsi que les sources des données ayant permis d'atteindre β et D_{12}.

Dans chaque cas, la nouvelle méthode proposée fournit la meilleure valeur numérique : pour les mélanges associés, l'amélioration de la prévision est considérable. Ceci est également vrai pour de nombreux autres mélanges dont les résultats ne sont pas présentés ici. Il convient de noter que ce progrès exige, outre les données nécessaires aux méthodes prévisionnelles mises en œuvre jusqu'à présent, la connaissance d'une valeur expérimentale du coefficient de diffusion mutuel, par exemple celle correspondant à la fraction molaire de 0,5. La technique de détermination par interférométrie holographique (4) peut donner dans la majorité des cas cette valeur avec une bonne précision et au prix d'une expérimentation assez rapide puisqu'elle se limite à l'examen d'une seule composition.

(*) Séance du 3 mai 1976.

(1) R. J. BEARMAN, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1308.
(2) L. S. DARKEN, *Trans. Amer. Inst. Min. Engrs.*, 175, 1948, p. 184.
(3) C. S. CALDWELL et A. L. BABB, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 51.
(4) C. DUROU, J. C. GIRAUDOU et J. MAHENC, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 761.
(5) G. SCATCHARD, S. E. WOOD et J. M. MOCHEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3206.
(6) E. BECKMANN et O. FAUST, *Z. Phys. Chem.*, A, 89, 1915, p. 235.
(7) J. A. BARKER, I. BROWN et F. SMITH, *Discus Farad. Soc.*, 15, 1953, p. 142.

(8) G. Scatchard, S. E. Wood et J. M. Mochel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1957.
(9) W. G. Beare, G. A. McVicar et J. B. Ferguson, *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 1310.
(10) D. W. McCall et D. C. Douglass, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 987.
(11) P. A. Johnson et A. L. Babb, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 14.
(12) P. C. Carman, J. *Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2565.
(13) D. W. McCall et E. W. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 601.
(14) A. Vignes, *Ind. Engng. Chem. Fundamentals*, 5, 1966, p. 189.
(15) D. E. Rathbum et A. L. Babb, *Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 5, 1966, p. 273.

Laboratoire de Chimie-Physique et Électrochimie,
associé au C.N.R.S. n° 192,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31000 *Toulouse.*

PHOTOCHIMIE. — *Isomérisation photochimique et thermique de colorants dérivés de phénylazopyridines*. Note (*) de MM. **René Arnaud** et **Patrice Jacques**, transmise par M. Jean Barriol.

L'isomérisation thermique *cis* → *trans* des 2 et 3-(4-diméthylamino) phénylazopyridines est examinée dans différents solvants; dans les solvants protiques, l'existence de liaisons hydrogène solvant-soluté abaisse considérablement les énergies d'activation. Les rendements quantiques des isomérisations photochimiques *trans* → *cis* et *cis* → *trans* sont déterminées à différentes longueurs d'onde.

Dans le cadre d'une étude générale du comportement photochimique des composés azoïques R—N=N—R' [([1]) à ([3])], nous avons été amenés à examiner les propriétés de deux colorants d'intérêt industriel : la 2-(4-diméthylamino) phénylazopyridine (2-DMAPAP) et la 3-(4-diméthylamino) phénylazopyridine (3-DMAPAP).

SPECTRES D'ABSORPTION. — Les spectres d'absorption des formes moléculaires *trans* des DMAPAP sont caractérisées par :

2-DMAPAP (cyclohexane)	3-DMAPAP (cyclohexane)
λ_M = 401 nm, ε_M = 26 800 l.mole^{-1}.cm^{-1}	λ_M = 410 nm, ε_M = 31 500 l.mole^{-1}.cm^{-1}
λ_M = 275 nm, ε_M = 9 000 l.mole^{-1}.cm^{-1}	λ_M = 265 nm, ε_M = 11 500 l.mole^{-1}.cm^{-1}
Épaulement : λ = 310 nm	Épaulement : λ = 320 nm

La bande d'absorption ultraviolette est très peu sensible au changement de solvant tandis que le maximum de la bande d'absorption visible se déplace selon la nature du solvant. La durée de vie des états singulets excités étant brève, le champ de réaction du solvant demeure le même que pour la molécule dans l'état fondamental. Avec les notations habituelles on peut écrire ([4]) :

$$h\nu_{\max} = h(\nu_0)_{\max} - \frac{\mu(\mu^* - \mu)}{a^3}\,\frac{(\varepsilon - 1)(n^2+2)}{3(2\varepsilon + n^2)}.$$

De la corrélation représentée sur la figure, on peut déduire le moment dipolaire μ^* dans l'état excité. On obtient :

2-DMAPAP : μ = 3,7 Debye, a = 4,1 Å, μ^* = 19,5 Debye;

3-DMAPAP : μ = 5,1 Debye, a = 4,1 Å, μ^* = 10,4 Debye.

Les fortes valeurs de μ^* montrent que nous sommes en présence d'une transition de transfert de charge. L'état excité singulet peut déjà avoir un caractère bien marqué de biradical.

ISOMÉRISATION THERMIQUE *cis-trans*. — Dans l'état fondamental, la forme *trans* des composés azoïques est plus stable que la forme *cis*. La durée de vie du *cis* dépend de la nature des groupements R et R' et du solvant choisi. Brown et Granneman ([5]) ont récemment publié une étude des constantes d'isomérisation thermique *cis-trans* des azopyridines et phénylazopyridines (PAP). Dans l'heptane l'énergie d'activation de l'isomérisation *cis-trans* des 2-PAP et 3-PAP est respectivement 21,6 et 22,2 kcal.mole^{-1}; cette énergie est pratiquement indépendante du solvant employé. La réaction *cis-trans* est catalysée par les protons et présente alors une énergie d'activation de 9 kcal.mole^{-1}.

Les résultats que nous avons obtenus avec les 2-DMAPAP et 3-DMAPAP sont rassemblés dans le tableau. Nous avons mesuré les constantes de retour thermique *cis-trans* pour des températures variant entre 20 et 70°C dans divers solvants. Les énergies d'activation sont déterminées graphiquement. A titre de vérification de notre méthode, nous avons déterminé l'énergie d'activation de l'azobenzène; le résultat obtenu E = 22,5 kcal.mole^{-1} est conforme aux données de la littérature ([6]).

TABLEAU

Solvant	$k_{20°C}$ (s^{-1})	$\tau_{20°C} = 1/k$ (s)	E (kcal.mole^{-1})	log A (s^{-1})
		2-DMAPAP		
Diéthylamine	$1,9.10^{-5}$	$5,4.10^{4}$	18,1	8,7
Butylamine	$1,9.10^{-5}$	$5,4.10^{4}$	17,5	8,2
Acétonitrile	$7,2.10^{-5}$	$1,4.10^{4}$	18,2	9,3
Cyclohexane	$2,2.10^{-4}$	$4,5.10^{3}$	17,6	9,4
Iso-propanol	$7,5.10^{-3}$	$1,3.10^{2}$	9,1	4,6
n-butanol	$1,2.10^{-2}$	$8,3.10^{1}$	8,5	4,4
Méthanol	1,3	$7,7.10^{-1}$	3,4	2,6
		3-DMAPAP		
Diéthylamine	$1,8.10^{-5}$	$5,5.10^{4}$	20,2	10,2
Cyclohexane	$3,1.10^{-5}$	$3,2.10^{4}$	21,2	11,2
Acétonitrile	$7,8.10^{-5}$	$1,3.10^{4}$	20,5	11,0
Isopropanol	$1,3.10^{-4}$	$7,8.10^{3}$	16,6	8,4
Méthanol	0,5	2	6,2	4,3

Deux remarques essentielles peuvent être faites :

— Dans les solvants aprotiques ou basiques dans lesquels la réaction d'isomérisation *cis-trans* n'est pas catalysée, les énergies d'activation sont plus faibles que celles relatives aux PAP.

— Dans les solvants protiques tels que les alcools, les liaisons hydrogène provoquent une augmentation considérable des vitesses d'isomérisation et une diminution des énergies d'activation. Dans les conditions de pH où Brown et Granneman ([5]) ont déterminé une énergie d'activation de 9 kcal.mole^{-1} pour le 4-PAP, nous n'avons détecté aucun signal d'existence de la forme *cis* dans l'échelle de temps comprise entre 10^2 s et 20 µs. Ces résultats expérimentaux caractérisent le rôle important des sites basiques tels que les atomes d'azote dans les phénomènes d'isomérisation thermique *cis-trans* de ces colorants.

ISOMÉRISATION PHOTOCHIMIQUE. — Deux techniques différentes d'irradiation ont dû être utilisées :

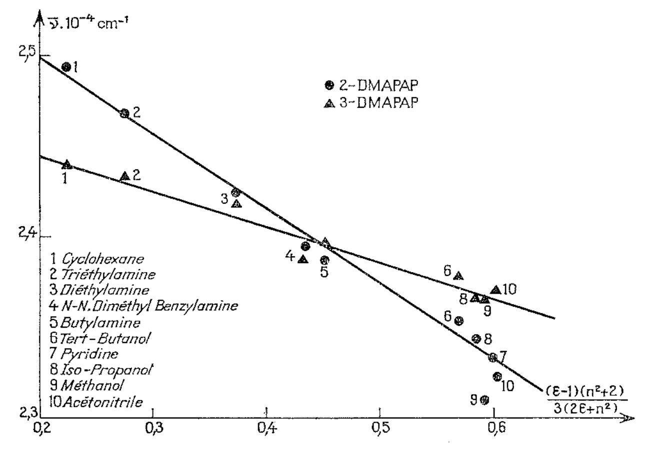
1° Dans la triéthylamine, où la forme *cis* est suffisamment stable, nous avons provoqué la photo-isomérisation *trans* → *cis* en irradiant la forme *trans* des molécules par une lumière monochromatique.

Dans ces conditions, il est possible d'atteindre un état photostationnaire thermiquement stable défini par l'équation :

$$\frac{t_\infty}{c_\infty} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_t} \frac{\Phi^0_{c \to t}}{\Phi^0_{t \to c}},$$

t_∞ et c_∞, concentrations des formes *trans* et *cis* à l'état stationnaire; ε_t et ε_c, coefficients molaires d'extinction du *trans* et du *cis* à la longueur d'onde d'irradiation; $\Phi^0_{t \to c}$ et $\Phi^0_{c \to t}$, rendements quantiques initiaux des isomérisations photochimiques *trans* ⟶ *cis* et *cis* ⟶ *trans*.

Les spectres des formes moléculaires *cis* ont été calculés à partir des états photostationnaires par une méthode dérivée de celle proposée par Fischer [6].



$\bar{\nu}$ fonction de $[(\varepsilon - 1)(n^2 + 2)]/3(2\varepsilon + n^2)$ pour les transitions $S_0 \to S_1$ des 2- et 3-DMAPAP.

2° Dans les solvants protiques tels que les alcools, où la forme *cis* n'est pas stable, l'isomérisation photochimique *trans* ⟶ *cis* a été obtenue par irradiation de la forme *trans* à l'aide d'un laser à argon ionisé [8] émettant un rayonnement monochromatique continu très intense.

La mesure des vitesses initiales conduit aux rendements quantiques suivants :

2-*DMAPAP* : $\Phi^0_{t \to c}$ (297 nm) = 0,28 (tert-butanol);

$\Phi^0_{t \to c}$ (436 nm) = 0,26 (tert-butanol); 0,28 (triéthylamine);

$\Phi^0_{t \to c}$ (454 nm) = 0,21 (méthanol);

3-*DMAPAP* : $\Phi^0_{t \to c}$ (436 nm) = 0,30 (triéthylamine).

Les rendements $\Phi^0_{c \to t}$ ont été calculés en utilisant l'équation caractérisant l'état photostationnaire. On trouve ainsi $0{,}50 < \Phi^0_{c \to t} < 0{,}60$ pour les 2- et 3-DMAPAP.

D'autre part, en solution dans le méthanol ou l'isopropanol, les DMAPAP sont photoréduits lorsqu'on les irradie dans leur deuxième singulet (pour la 2-DMAPAP, $\Phi = 0{,}0034$ dans le méthanol et $\Phi = 0{,}065$ dans l'isopropanol).

Par irradiation dans la bande visible, aucune photoréduction n'est décelée.

Nous avons tenté également de réaliser des photo-isomérisations *trans-cis* sensibilisées dans la triéthylamine. Avec le chrysène ou le pyrène, nous n'avons obtenu aucune sensibilisation de l'isomérisation. Avec le benzile ou le biacétyle, une réaction parasite du sensibilisateur avec les DMAPAP rend toute mesure impossible.

CONCLUSION. — Les vitesses d'isomérisation thermique *cis* → *trans* des 2- et 3-DMAPAP ainsi que les énergies d'activation dépendent beaucoup du solvant; selon Whitten et coll. (7), l'existence d'un tel effet suggère un mécanisme d'isomérisation par rotation autour de la liaison N=N.

Les énergies d'activation de l'isomérisation thermique sont très faibles dans les solvants protiques; on peut penser, à la limite, que la forme *cis* n'existe plus et que la forme *trans* électroniquement excitée revient à l'état fondamental sans s'isomériser.

Le comportement photochimique des 2- et 3-DMAPAP peut être comparé à celui de l'azobenzène. Nous n'avons pas noté d'effet de longueur d'onde sur la photo-isomérisation alors que cet effet existe dans l'azobenzène. Par contre, comme pour l'azobenzène, la photoréduction n'intervient que par irradiation dans le deuxième singulet.

Les difficultés que nous avons rencontrées pour sensibiliser l'isomérisation *trans* → *cis* des DMAPAP laissent soupçonner des propriétés des niveaux triplets différentes de celles des triplets de l'azobenzène.

(*) Séance du 3 mai 1976.

(1) J. RONAYETTE, R. ARNAUD, P. LEBOURGROIS et J. LEMAIRE, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 1848.
(2) J. RONAYETTE, R. ARNAUD et J. LEMAIRE, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 1858.
(3) R. ARNAUD et J. LEMAIRE, *Can J. Chem.*, 52, 1974, p. 1868.
(4) J. BARRIOL, Communication personnelle.
(5) E. V. BROWN et G. R. GRABBEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, n° 3, 1975, p. 621.
(6) E. FISCHER, *J. Phys. Chem.*, 71, n° 11, 1967, p. 3704.
(7) P. D. WILDES, J. G. PACIFICI, G. IRICK et D. G. WHITTEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, n° 8, 1971, p. 2004.
(8) Laser à argon ionisé, « SPECTRA PHYSICS 171 (15 W) ».

Laboratoire de Photochimie,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Clermont,
63170 *Aubière*
et
Laboratoire de Photochimie générale,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 386,
École supérieure de Chimie,
3, *rue Alfred Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Influence de la température sur l'activité optique de cétones rigides dérivées du norcamphre.* Note (*) de MM. **Henri-Pierre Gervais** et **Xavier Desalbres**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'apo-camphre et le camphre, cétones au squelette bicyclique rigide, présentent une variation importante de force rotatoire avec la température. Comme pour le norcamphre, ce phénomène est convenablement analysé dans le modèle du couplage vibronique.

Dans une publication précédente ([1]), nous avons montré que l'influence considérable exercée par la température sur l'activité optique d'une cétone rigide, le norcamphre (*fig.* 1 *a*), peut s'interpréter grâce au modèle des perturbations vibroniques ([2]).

(a) (b) (c)

Fig. 1

En l'absence de toute mobilité conformationnelle, la force rotatoire totale R_{AB} d'une transition électronique A → B, mesurée classiquement par intégration de la courbe de dichroïsme circulaire correspondante, est la somme des forces rotatoires partielles $R_{Aa \to Bb}$ associées aux diverses transitions vibroniques composantes $A\,a \to B\,b$; on obtient, après un développement au second ordre ([1]) :

(1) $$R_{AB} = R_{AB}^0 + \sum_r A_r \coth \frac{h\nu_r}{2kT},$$

avec

(2) $$A_r = \frac{h}{16\pi^2 \nu_r} \left(\frac{\partial^2 R_{AB}}{\partial Q_r^2} \right)_0,$$

où R_{AB}^0 est la force rotatoire électronique associée à la géométrie d'équilibre de la molécule; Q_r est la coordonnée normale associée à l'un des (3 N−6) modes de vibration moléculaire, de fréquence ν_r dans l'état électronique fondamental.

Sous cette forme, la force rotatoire totale de la transition A → B est donc la somme de sa valeur pour la géométrie moléculaire d'équilibre et des contributions dues aux diverses vibrations.

Dans l'apo-camphre et le camphre (*fig.* 1 *b* et *c*) les groupes méthyle greffés sur le squelette moléculaire bicyclique rigide du norcamphre sont soumis à des barrières de rotation comprises entre 2 et 4 kcal/mole ([3]). Leurs oscillations de torsion peuvent être considérées comme approximativement harmoniques, donc justiciables du traitement

précédent, sans qu'il soit besoin de faire appel à un modèle plus général [4], tout au moins dans l'intervalle de températures étudié ici.

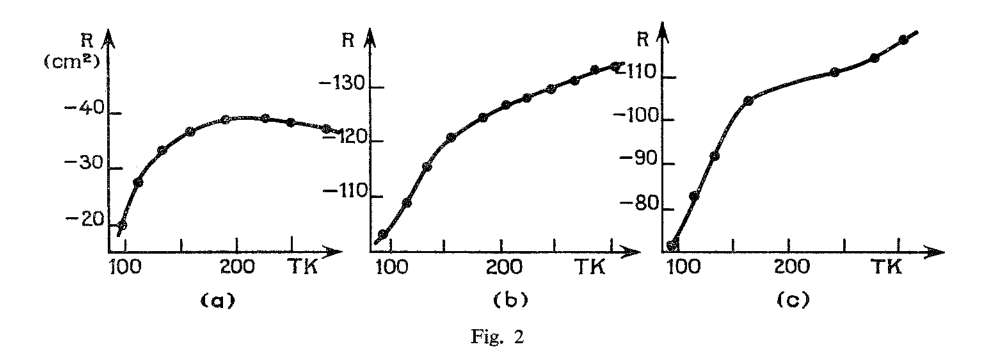


Fig. 2

On voit, d'après les figures 2 *b* et *c*, que la force rotatoire associée à leur bande dichroïque (transition $n \to \pi^*$) vers 3 000 Å varie en fonction de T de manière analogue à celle du norcamphre [5] (*fig.* 2 *a*). Nous avons rassemblé dans le tableau I les valeurs des fréquences de vibration ν_r inférieures à 700 cm^{-1} (les seules pour lesquelles la fonction

TABLEAU I

Fréquences de vibration (cm^{-1})

Norcamphre	Apocamphre	Camphre	Norcamphre	Apocamphre	Camphre
127,2	121	116,8	–	496,5	–
228	212	218	515	519	519
–	245,5	245,5	547,5	548	553
–	279	262	580	572	572
327	346	300	–	585	–
375	381	381	608	612	608
417	415	415	–	647	647
465	455	472	678	–	–

coth $(h \nu_r / 2 k T)$ diffère de 1 de manière significative pour la gamme de températures 80-300 K actuellement accessible à l'expérience), observées en infrarouge [6].

On peut ajuster les fréquences et paramètres d'une loi du type (1) aux forces rotatoires expérimentales mesurées de 80 à 300 K. Ce travail d'optimisation, effectué suivant le test statistique du χ^2, permet en outre de déterminer le nombre de fréquences ν_r significatives (ici trois) qu'il est nécessaire d'introduire pour tenir compte du nombre d'expériences effectuées [7]; il conduit à deux jeux de solutions sensiblement équivalentes pour l'apocamphre et le camphre (tableau II).

La quantité d'informations dont nous disposons actuellement ne permet pas encore de préciser complètement l'influence de chaque mode de vibration moléculaire. Cependant, comme précédemment, la cohérence du modèle vibronique et des données expérimentales

fournies par deux sources indépendantes est remarquable (en particulier d'après le test du χ^2) et confirme la validité du modèle utilisé.

TABLEAU II

Norcamphre	ν_r (cm^{-1}).......	–	127,2	228	580
	A_r.............	71,93	—187,38	431,06	– 302,50
Apocamphre	ν_r (cm^{-1}).......	–	245,5	279	415
	A_r.............	−47,07	−1 955,44	2 754,15	– 838,44
Camphre	ν_r (cm^{-1}).......	–	262	300	415
	A_r.............	– 3,82	−2 675,47	4 052,77	−1 430,77
Apocamphre	ν_r (cm^{-1}).......	–	121	212	647
	A_r.............	−44,82	– 149,17	295,69	– 175,45
Camphre	ν_r (cm^{-1}).......	–	116,8	218	647
	A_r.............	−45,20	– 156,19	325,33	– 163,64

Aucune corrélation théorique n'existe à ce jour, malheureusement, entre la structure moléculaire et les corrections de force rotatoire dues à la perturbation vibronique; toutefois l'importance de ces dernières, telles qu'il ressort des variations observées entre le zéro absolu et la température ordinaire, est considérable et peut expliquer l'échec de la Règle de l'Octant dans la série des bicyclo-[2.2.1]-heptanones.

(*) Séance du 3 mai 1976.

(¹) H. P. GERVAIS et X. DESALBRES, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 425.

(²) O. E. WEIGANG, *J. Chem, Phys.*, 43, 1965, p. 3609.

(³) H. P. GERVAIS et X. DESALBRES, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 49.

(⁴) H. P. GERVAIS, *ibid.*, 69, 1972, p. 1474.

(⁵) Les mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées sur un dichrographe « Roussel-Jouan » au centre de recherches Roussel-Uclaf. Les substances étudiées correspondent toutes à la configuration (1 S, 4 R) de la bicyclo [2.2.1] heptanone-2, comme dans la figure 2. Pour le norcamphre, nous avons dû rectifier un peu les corrections expérimentales traduisant la contraction du solvant, et les résultats numériques diffèrent un peu de ceux de la référence (¹).

(⁶) Les mesures de spectrométrie infrarouge ont été effectuées grace à Mlle M.-L. Josien au laboratoire de spectrochimie moléculaire du C.N.R.S. (Thiais), par X. Desalbres et Mme Le Calvé.

(⁷) S. BRANDT, *Statistical and Computational Methods in Data Analysis*, North Holland, 1970.

Laboratoire de Chimie
de l'École normale supérieure,
24, *rue Lhomond,*
75005 *Paris*
et
Laboratoire de Synthèse organique
de l'École Polytechnique,
91120 *Plateau de Palaiseau.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Étude magnétique sur monocristal des fluorures ferrimagnétiques* $Na_5Fe_3F_{14}$ α *et* Na_2NiFeF_7. Note (*) de MM. **Alain Tressaud, Jean-Michel Dance, Marcus Vlasse** et **Josik Portier,** présentée par M. Henri Moureu.

Des mesures d'aimantation ont été réalisées sur les fluorures ferrimagnétiques $Na_5Fe_3F_{14}$ α et Na_2NiFeF_7 parallèlement et perpendiculairement à l'axe de facile aimantation. Les résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment sur poudre ainsi qu'aux données de diffraction neutronique.

L'étude magnétique sur poudre des phases de type chiolite et wébérite a montré que celles-ci possédaient des propriétés ferrimagnétiques [(1) à (3)].

Afin de confirmer la valeur de l'aimantation et de préciser la direction des moments magnétiques, nous avons été amenés à entreprendre la croissance cristalline de ces phases. Des monocristaux de phases de type chiolite et wébérite ont été ainsi obtenus à l'aide de la méthode de flux de chlorures [(4), (5)].

TABLEAU

Données cristallographiques relatives aux phases $Na_5Fe_3F_{14}$ α *et* γ

Phases	$Na_5Fe_3F_{14}$ α (6)	$Na_5Fe_3F_{14}$ γ (7)
Symétrie	Monoclinique $C2/m$, Cm ou $C2$	Quadratique $P4_2 2_1 2$
Paramètres	$a' = 12,81$ Å $b' = 7,37$ Å $c' = 73,06$ Å $\beta \simeq 90°$	$a = 7,34_5$ Å $c = 10,40_0$ Å – –
Relations géométriques entre les deux trièdres de référence (6)	$\vec{a}' = \frac{1}{2}\vec{a} - \frac{3}{2}\vec{b} - \frac{1}{2}\vec{c}$ $\vec{b}' = -\frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$ $\vec{c}' = 8\vec{a} + 0\vec{b} + 4\vec{c}$	

Les cristaux de $Na_5Fe_3F_{14}$ α et de Na_2NiFeF_7 utilisés ont des dimensions de l'ordre de $2 \times 2 \times 2$ mm. Ils sont taillés en forme de sphères ($r \simeq 1$ mm) par polissage sous courant d'azote gazeux, puis fixés à l'extrémité d'une baguette de quartz selon un axe cristallographique préalablement déterminé au moyen de clichés de Laüe.

Les mesures d'aimantation ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant P.A.R. équipé d'une tête tournante permettant des mesures d'aimantation en fonction de l'orientation du cristal; le champ magnétique appliqué pouvait atteindre 20 kOe.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE DE $Na_5Fe_3F_{14}$ α. — Une étude par analyse thermique différentielle a montré que $Na_5Fe_3F_{14}$ comportait trois variétés allotropiques (4). L'étude cristallographique de la variété de haute température γ entamée par K. Knox et S. Geller (6) a été récemment achevée par M. Vlasse et coll. (7). Cette structure dérive de celle de la chiolite

$Na_5Al_3F_{14}$; elle est caractérisée par des feuillets $(Fe_3F_{14})_n^{5n-}$ formés de files d'octaèdres pontées : 2/3 des octaèdres $(FeF_6)^{3-}$ mettent deux sommets en commun avec leurs voisins, 1/3 quatre sommets. Une étude par diffraction neutronique a montré que dans $Na_5Fe_3F_{14}$ γ les moments magnétiques sont dirigés selon l'axe $\vec{c}$ ([8]).

La croissance de cristaux de taille suffisamment importante de la variété γ s'étant avérée infructueuse ([5]), nous avons été amenés à nous intéresser uniquement à la variété α de basse température. Les paramètres cristallins des variétés α et γ de Na_5FeF_{14}, ainsi que les relations existant entre les trièdres de référence, sont réunis dans le tableau. Il paraît raisonnable d'envisager une certaine analogie entre les arrangements structuraux des deux variétés.

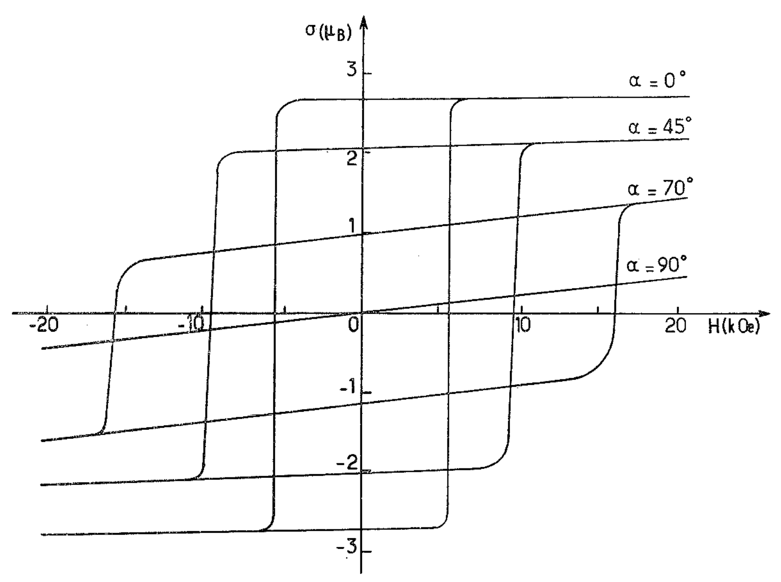


Fig. 1. — Cycles d'hystérésis obtenus à 4,2 K perpendiculairement à l'axe $\vec{b}$ pour $Na_5Fe_3F_{14}$ α.

Tout comme la variété γ, $Na_5Fe_3F_{14}$ α présente un comportement ferrimagnétique. La direction de facile aimantation, déterminée par étude de la variation de l'aimantation du cristal en fonction de son orientation, est perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$. Les courbes (σ, H) ont été étudiées à température donnée en fonction de l'angle α formé par l'axe de facile aimantation et l'axe du champ magnétique appliqué. La figure 1 représente les cycles d'hystérésis obtenus à 4,2 K pour un cristal de $Na_5Fe_3F_{14}$ α fixé perpendiculairement à l'axe de facile aimantation.

La température de Curie de $Na_5Fe_3F_{14}$ α est $T_C = 76 \pm 2$ K, la valeur de l'aimantation à saturation absolue dans la direction du moment magnétique est égale à 2,7 μ_B. Si la température d'ordre est voisine de celle de la variété γ ($T_C = 80$ K) en raison de l'analogie des interactions magnétiques entre ions Fe^{3+}, les aimantations en revanche diffèrent sensiblement ($\sigma_{s_{0K}}$ ($Na_5Fe_3F_{14}$ γ) $\simeq 5\ \mu_B$ mole^{-1}).

Étude magnétique de Na_2NiFeF_7. — Dans les wébérites $Na_2M^{II}M^{III}F_7$, les éléments de transition M^{II} et M^{III} sont situés dans un environnement octaédrique de fluor mais, à la différence de la chiolite, les octaèdres (MF_6) forment un réseau tridimensionnel.

Les groupements ($M^{II}F_6$) mettent tous leurs sommets en commun, alors que les octaèdres ($M^{III}F_6$) n'en partagent que quatre. G. Heger et R. Viebahn-Hänsler ont montré par diffraction neutronique que dans Na_2NiFeF_7 le sous-réseau constitué par les atomes de

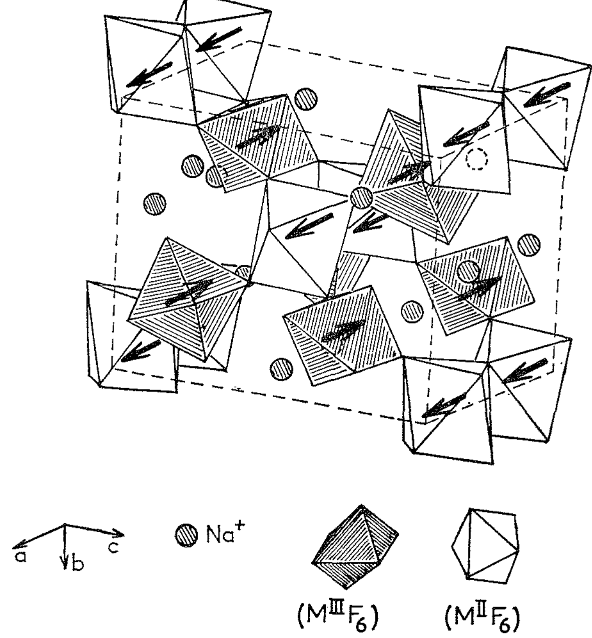


Fig. 2. — Structure magnétique de Na_2NiFeF_7 [d'après (9)].

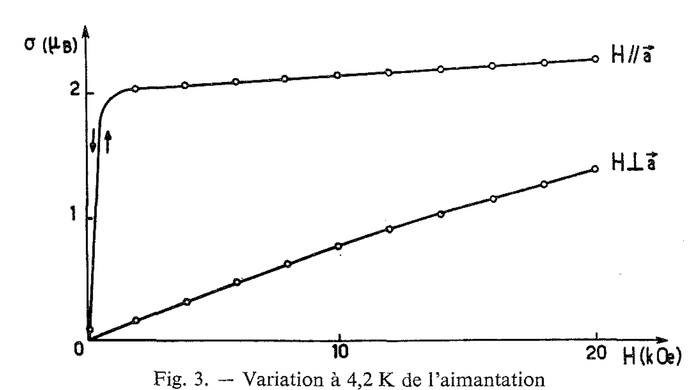


Fig. 3. — Variation à 4,2 K de l'aimantation pour un monocristal de Na_2NiFeF_7 à champ croissant et décroissant.

nickel est orienté antiparallèlement à celui constitué par les atomes de fer; ces moments sont dirigés selon l'axe $\vec{a}$ (9) (*fig.* 2).

Le cristal de Na_2NiFeF_7 a été placé tour à tour parallèlement aux axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$. Dans le second cas les maximums et minimums d'aimantation observés sont séparés par un angle $\alpha = 90°$, quelle que soit l'intensité du champ appliqué et correspondent respectivement au passage par des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. La saturation que laissent apparaître les courbes (σ, H) dans la direction $\vec{a}$ montre sans ambiguïté que les moments sont orientés selon cet axe (*fig.* 3).

La valeur de l'aimantation à saturation absolue ($\sigma_{s_{0K}} = 2,3\ \mu_B$ mole^{-1}), qui est supérieure à celle observée sur poudre ($\sigma_{s_{0K}} = 1,5\ \mu_B$ mole^{-1}) (1) est en meilleur accord avec la valeur théorique ($3\ \mu_B$ mole^{-1}). La température de Curie ($T_C = 90 \pm 2$ K) est identique à celle déterminée sur échantillon polycristallin.

La comparaison des courbes (σ, H) obtenues sur monocristaux révèle une différence de comportement magnétique entre $Na_5Fe_3F_{14}\ \alpha$ et Na_2NiFeF_7 qui n'apparaissaient pas lors des études sur poudre. Selon l'axe de facile aimantation Na_2NiFeF_7 est caractérisé par une aimantation rémanente voisine de zéro à 4,2 K (*fig.* 3), alors que $Na_5Fe_3F_{14}\ \alpha$ conserve une aimantation proche de la saturation même à champ nul ($\sigma_0 \simeq 2,65\ \mu_B$ mole^{-1}) (*fig.* 1). De même, alors que dans $Na_5Fe_3F_{14}\ \alpha$ le champ coercitif est de 6 kOe environ, pour Na_2NiFeF_7 il est de l'ordre de grandeur du champ rémanent de l'électro-aimant.

Nous avons eu de fructueuses discussions avec M. R. Georges; MM. J.-M. Parenteau et L. Trut nous ont aidés à l'élaboration et à l'orientation des monocristaux.

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) R. Cosier, A. Wise, A. Tressaud, J. Grannec, R. Olazcuaga et J. Portier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 142.

(2) H. McKinzie, J. M. Dance, A. Tressaud, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 673.

(3) A. Tressaud, J. M. Dance, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1973, p. 1219.

(4) J. M. Parenteau, *Thèse de 3e cycle*, Université de Bordeaux I, 1973.

(5) A. Tressaud, J. M. Dance, J. M. Parenteau, J. C. Launay, J. Portier et P. Hagenmuller, *J. Crystal Growth*, 32, 1976, p. 211.

(6) K. Knox et S. Geller, *Phys. Rev.*, 10, 1958, p. 771.

(7) M. Vlasse, C. Morilière, F. Ménil, J. M. Dance, A. Tressaud et J. Portier, *J. Solid State Chem.*, 17, 1976, p. 291.

(8) M. Wintenberger, J. M. Dance et A. Tressaud, *Solid State Commun.*, 17, 1975, p. 1355.

(9) G. Heger et R. Viebahn-Hänsler, *Solid State Commun.*, 11, 1972, p. 1119.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

EXPLOSIFS. — *Champs de pression et de vitesse engendrés par la propagation en espace libre d'une flamme sphérique divergente dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène dilué par l'argon.* Note (*) de MM. **Bruno Deshaies** et **Jean-Claude Leyer**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les variations de la pression et de la vitesse produites en espace libre par la déflagration d'une charge combustible sphérique non confinée ont été mesurées, puis interprétées dans l'hypothèse où l'écoulement engendré par la propagation est assimilable à un écoulement de source, incompressible au voisinage du front de la flamme et acoustique loin de ce dernier.

1. Pour étendre l'étude déjà entreprise sur les effets dynamiques engendrés dans l'atmosphère par une déflagration sphérique divergente se propageant à travers des charges non confinées [(1), (2)], nous avons mis au point un dispositif expérimental permettant de réaliser, dans les conditions ambiantes de température et de pression, les mélanges combustibles à l'intérieur de bulles de savon, de rayon initial $5 < r_0 < 20$ cm. Ces charges, dont la composition ($H_2+0{,}5O_2+1{,}83$ A) a été choisie pour que leur masse volumique

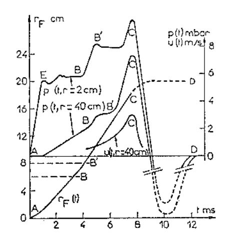


Fig. 1. — Exemple des enregistrements obtenus au cours d'une expérience.

soit voisine de celle de l'air, étaient enflammées en leur centre au moyen d'un fil de platine (l = 0,3 cm, ∅ = 0,01 cm) porté à haute température par la décharge (durée = 1 ms) d'une capacité. La célérité absolue D de la flamme était déterminée (à ± 5 % près) en relevant le rayon r_F de la flamme en fonction du temps t, au moyen d'un dispositif classique de chronostriographie. Les variations (en fonction du temps et par rapport à la pression ambiante p_0) de la pression $p_B(t)$ dans les gaz brûlés en aval du front de la flamme, et celles de la pression $p(r, t)$ dans les gaz frais et dans l'air ambiant en amont de ce dernier, ont été enregistrées à diverses distances r (1 cm < r < 40 cm) du centre de la charge au moyen d'une chaîne microphonique et d'un capteur à quartz. Enfin, un anémomètre à fil chaud permettait de relever le champ des vitesses $u(r, t)$ en amont de la flamme.

2. Un exemple des enregistrements $r_F(t)$, $p(t)$, $u(t)$, obtenus pour diverses distances r d'observation au cours d'une série d'expériences pour lesquelles r_0 = 10 cm était maintenu constant, est représenté sur la figure 1. L'analyse de l'ensemble des enregistrements de ce type nous a permis d'effectuer les constatations suivantes :

(*a*) la propagation de la flamme s'effectue en deux périodes AB et B'C [courbe $r_F(t)$, *fig.* 1], caractérisées chacune par une célérité D quasi constante ($D_1 = 20\ \mathrm{ms}^{-1}$ et $D_2 = 30\ \mathrm{ms}^{-1}$ respectivement) et séparées par une courte période d'accélération BB' se produisant pour 6 cm < r_F < 8 cm;

(*b*) à toute distance $r > r_F$, la pression p augmente linéairement avant que la flamme s'accélère, puis passe par une valeur maximale au moment de l'extinction de cette dernière (point C, *fig.* 1), pour diminuer ensuite et revenir à p_0 lorsque la dilatation (phase CD, *fig.* 1) des gaz brûlés est terminée. (On notera que la position des points repérés — B, B′ et D en particulier — sur les différents enregistrements peut être différente selon l'abscisse r du capteur par rapport au front de flamme);

(*c*) la pression $p_B(t)$ dans les gaz brûlés reste sensiblement constante pendant les deux phases de propagation à célérité constante AB et B′C, comme le montre en particulier la phase EC de l'enregistrement $p(t)$ (*fig.* 1), relatif à $r = 2$ cm, et pour lequel la flamme atteint le microphone à l'instant repéré E;

(*d*) la vitesse $u(t)$, enregistrée à des distances $r > r_F$, augmente constamment et atteint sa valeur maximale au point C marquant la fin de la propagation.

Par ailleurs, une série d'expériences effectuées avec des charges de rayon

$$5\,cm < r_0 < 18\,cm$$

a permis de montrer que le nombre de phases d'accélération (du type BB′, *fig.* 1) variait avec r_0 : pour $r_0 < 5$ cm la célérité de la flamme restait constante ($D_1 = 20\ ms^{-1}$) tout au long de sa propagation; pour 5 cm $< r_0 <$ 10 cm, il se produisait une accélération, et pour $r_0 \simeq 15$ cm, deux successives.

3. Afin d'interpréter, pendant une période de propagation à célérité constante ($r_F = Dt$), les variations de la pression p et de la vitesse u observées, nous avons assimilé l'écoulement engendré :

(*a*) au voisinage du front ($r \sim r_F$), à un écoulement incompressible de source, pour lequel [(3), (4)] :

$$p(r,\,t) = 2\,\rho\,D^2(1-\alpha)(r_F/r)(1-(1-\alpha)(r_F/r)^3/4), \tag{1}$$

$$u(r,\,t) = D(1-\alpha)(r_F/r)^2, \tag{2}$$

$$p_B = \rho\,D^2(1-\alpha)(3-\alpha)/2, \tag{3}$$

α étant le rapport de la masse volumique des gaz brûlés à celle des gaz frais égal à 0,125 pour le mélange utilisé par nous, et la relation (3) tenant compte du fait que les gaz brûlés sont au repos ($u_B = 0$) et à température T_B constante;

(*b*) loin du front ($r \gg r_F$), à celui, acoustique, produit par une source monopole placée dans un milieu homogène où la célérité du son c est constante, et pour lequel [(3), (5)] :

$$p(r,\,t) = 2\,\rho\,D^2(1-\alpha)(Dt/r)(1-r/ct), \tag{4}$$

$$u(r,\,t) = D(1-\alpha)(D^2\,t^2/r^2)(1-r^2/c^2\,t^2). \tag{5}$$

Ces relations (1) à (5) traduisent bien nos observations notamment en ce qui concerne :

(*a*) l'augmentation linéaire en fonction du temps de la pression $p(t)$ enregistrée pour $r > r_F$ au cours de la première période AB (*fig.* 1) de la propagation à célérité constante D_1 *cf.* les relations (1) pour $(r_F/r)^3 \ll 1$ et (4);

(*b*) le fait que p_B soit, conformément à (3), constant au cours des périodes de propagation à célérité constante D_1 et D_2;

(*c*) la variation de la vitesse *u* qui, si l'on trace $u(r^{-2})$ [*cf.* (²)] apparaît comme linéaire, en accord avec les relations (2) et (5).

4. Le bon accord entre les solutions représentées par les relations (1) à (5) et nos observations est également confirmé par la comparaison du champ de pression observé à l'instant *t* pour lequel $r_F = 6$ cm (c'est-à-dire lorsque $D_1 = 20\ \text{ms}^{-1}$) avec celui représenté d'une part par les relations (1) et (3) de la solution incompressible (courbe 1, *fig.* 2 *a*) et, d'autre part par la relation (4) de la solution acoustique (courbe 2, *fig.* 2 *a*). Comme on peut le constater, les valeurs de *p* mesurées sont tout à fait comparables à celles calculées pour $D_1 = 20\ \text{ms}^{-1}$.

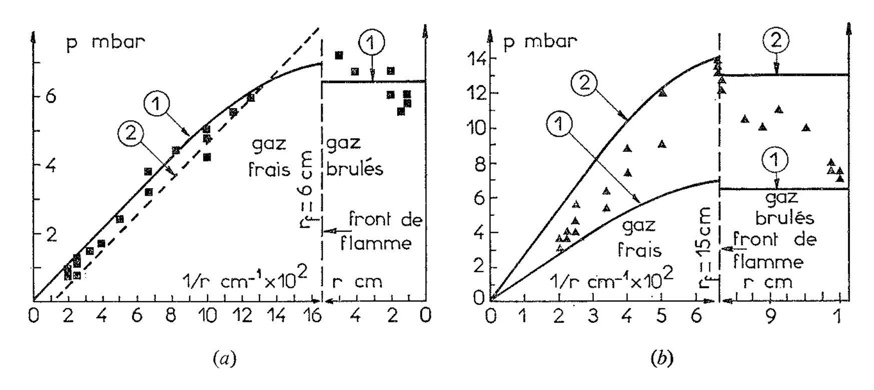


Fig. 2. — Représentation du champ des pressions pour deux positions du front de flamme.

5. Bien que le modèle considéré ne concerne que les effets dynamiques engendrés par une flamme se déplaçant à célérité constante, nous avons comparé (*fig.* 2 *b*) les valeurs de la pression observées à l'instant *t* postérieur à l'accélération de la flamme pour lequel $r_F = 15$ cm et $D_2 = 30$ m/s, à celles déterminées au même instant à l'aide de ce modèle. Comme on peut le constater, l'effet de l'accélération est encore peu sensible dans le champ lointain ($r^{-1} \rightarrow 0$) puisque les valeurs observées de la pression sont peu différentes de celles données pour la courbe 1 [obtenue à partir de (1) pour $D_1 = 20\ \text{ms}^{-1}$]. Par contre, au voisinage du front ($r \sim r_F$) les points expérimentaux se situent effectivement au voisinage de la courbe 2 ($D_2 = 30\ \text{ms}^{-1}$). Notons que la même remarque s'applique pour les valeurs de p_B relevées dans les gaz brûlés : au centre de la charge, elles restent proches de celles données par (3) pour $D_1 = 20\ \text{ms}^{-1}$, alors qu'au voisinage du front elles sont comparables à celles calculées avec $D_2 = 30\ \text{ms}^{-1}$. Ainsi, lorsqu'après une accélération la flamme reprend une célérité constante, les relations (1) à (5) peuvent encore être utilisées pour évaluer, en première approximation, les caractéristiques du champ de pression aux instants nettement postérieurs à celui de l'accélération, à condition toutefois que cette accélération reste faible.

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) J. C. Leyer, C. Guerraud et N. Manson, *Fifteenth Symposium (Int.) on Combustion*, The Combustion Instutite, 1974, p. 645.

(2) B. Deshaies et J. C. Leyer, *C. R. du* 2e *Symposium Européen sur la Combustion*, Orléans, septembre 1975, p. 259.

(3) L. Landau et E. Lifschitz, *Mécanique des Fluides*, M. I. R., Moscou, 1971, p. 351.

(4) A. G. Istratov et V. B. Librovich, *Acta Astronautica*, 14, 1969, p. 453.

(5) P. M. Morse et K. O. Ingard, *Theoritical Acoustics*, MacGrawHill, 1968, p. 306.

Université de Poitiers,
Laboratoire d'Énergétique et Détonique
(L.A. 193 *du C.N.R.S.),*
E.N.S.M.A.,
86034 *Poitiers Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Influence de la température sur la cinétique de propagation des fissures par corrosion sous tension de l'alliage* TA 6 V *en milieu aqueux chloruré.* Note (*) de MM. **Georges Mankowski** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Paul Bastien.

Notre étude sur la corrosion sous tension de l'alliage TA 6 V dans l'eau de mer aérée entre 0 et 85°C permet de mettre en évidence une discontinuité à 37°C dans la croissance de la vitesse de propagation des fissures en fonction de la température. L'analyse des données expérimentales montre que deux lois permettent de décrire le phénomène observé; les énergies d'activation apparentes qui leur sont associées sont voisines de 3 et 21 kcal/mole.

La fragilisation sous tension de certains alliages de titane dans l'eau de mer à la température ambiante, mise en évidence par B. F. Brown ([1]), a suscité de nombreux travaux [([2]), ([3]), ([4])]. Néanmoins, la cinétique de fissuration n'a fait l'objet que d'un nombre limité d'études. Ceci nous a conduits à étudier la variation de la vitesse de propagation des fissures en fonction de divers paramètres; dans cette Note, nous nous limiterons à l'examen de l'effet de la température du milieu corrosif.

Le matériau utilisé est une tôle de 20 mm d'épaisseur en alliage de titane TA 6 V de composition chimique suivante :

TABLEAU

Composition chimique (% en poids)

Al	V	Fe	C	H_2	O_2	N_2
6,0	4,0	0,10	0,01	0,003	0,15	0,03

L'étude a été effectuée sur le matériau à l'état brut de livraison (traitement de recuit à 650°C pendant 1 h, suivi de refroidissement à l'air).

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de flexion type Brown ([5]), d'épaisseur 10 mm et des éprouvettes compactes type CT ([6]), d'épaisseur 8 mm. Elles ont été préfissurées par fatigue conformément à la recommandation ASTM ([6]). L'orientation des éprouvettes est telle que le plan de la fissure de fatigue soit parallèle à la direction de laminage et la direction de propagation perpendiculaire au plan de laminage.

Le milieu corrosif est constitué d'eau de mer synthétique aérée ([7]) de pH compris entre 8 et 8,5. Les essais ont été réalisés à différentes températures comprises entre 0 et 85°C.

Les expériences ont été conduites en augmentant progressivement la charge appliquée de manière à atteindre ou dépasser légèrement la valeur du facteur d'intensité de contrainte K_{ICSC}. La propagation de la fissure est alors suivie, jusqu'à la rupture brutale, par mesure de sa longueur, toutes les 15 s, au moyen d'une loupe binoculaire.

Nous n'avons pas observé de variation notable en fonction de la température des facteurs d'intensité de contrainte K_{ICSC} et K_{IC}. Les valeurs mesurées pour K_{ICSC} et K_{IC} sont respectivement égales à 35 et 96 $MPa.m^{1/2}$ pour les éprouvettes Brown et 43 et 97 $MPa.m^{1/2}$ pour les éprouvettes CT.

La représentation graphique de la variation du logarithme de la vitesse de propagation des fissures *da/dt* en fonction du facteur d'intensité de contrainte K_I conduit généralement pour les alliages de titane à la mise en évidence de deux stades différents. Conformément aux observations habituellement faites dans les milieux aqueux sensiblement neutres ([2]), le stade I, relatif à une forte dépendance de *da/dt* vis-à-vis de K_I (pour les faibles valeurs de K_I), n'a pas été mis en évidence dans cette étude; seul le stade II — domaine dans lequel *da/dt* est indépendant de K_I — est clairement défini.

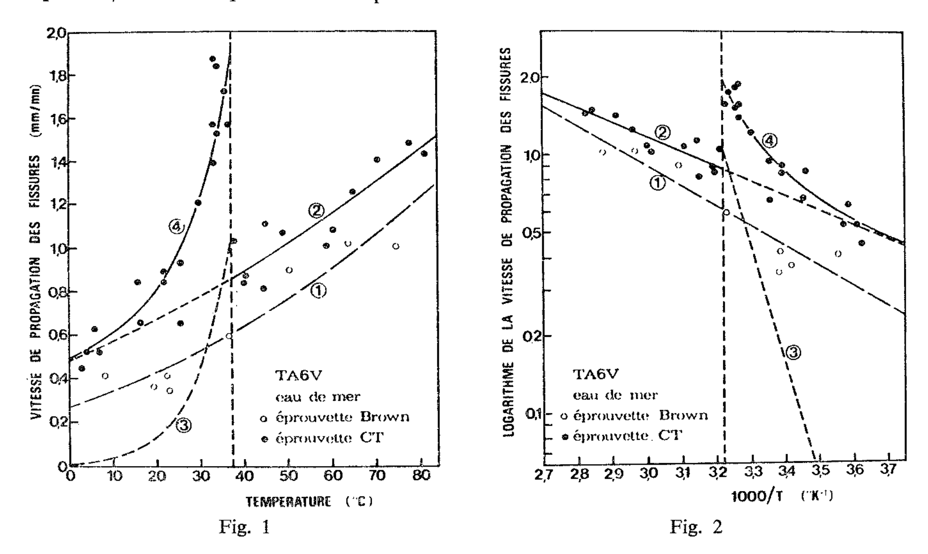


Fig. 1 Fig. 2

Les résultats expérimentaux permettent de déterminer l'influence de la température sur la vitesse de propagation; ils sont regroupés sur les figures 1 et 2. Les courbes tracées ont été obtenues au moyen de la méthode des moindres carrés; la marge d'erreur sur l'énergie d'activation est déterminée pour un intervalle de confiance de 95 %.

Pour les éprouvettes de type Brown, la loi de variation de la vitesse de propagation des fissures en fonction de la température est du type

$$\frac{da}{dt} = k_1 \exp(-Q_1/RT) \quad \text{(courbe 1)},$$

l'énergie d'activation apparente Q_1 étant égale à $3{,}6 \pm 1{,}4$ kcal/mole.

Un plus grand nombre d'essais réalisés avec des éprouvettes CT montre que la loi de variation de la vitesse de fissuration est en fait plus complexe, une discontinuité se manifestant pour une température de 37°C.

Au-dessus de cette température, la variation de la vitesse est du même type que celle observée pour les éprouvettes Brown, soit

$$\frac{da}{dt} = k_2 \exp(-Q_2/RT) \quad \text{(courbe 2)},$$

avec une énergie d'activation apparente du même ordre de grandeur

$$Q_2 = 2{,}6 \pm 0{,}4 \,\text{kcal/mole}.$$

Au-dessous de 37°C, la variation de la vitesse de fissuration est plus importante. Pour chaque température, la différence entre la vitesse effectivement observée et celle correspondant à l'équation précédente peut être représentée par l'expression

$$\frac{da}{dt} = k_3 \exp(-Q_3/RT) \quad \text{(courbe 3)},$$

avec

$$Q_3 = 21 \pm 7 \text{ kcal/mole}.$$

On vérifie ainsi que les points expérimentaux se situent à proximité de la courbe 4 d'équation

$$\frac{da}{dt} = k_2 \exp(-Q_2/RT) + k_3 \exp(-Q_3/RT).$$

Il semble donc justifié d'envisager l'intervention de deux processus activés thermiquement :

— le premier, se manifestant dans l'ensemble du domaine de température exploré, concernerait la diffusion d'ions chlorure en solution aqueuse pour laquelle la valeur de 3,5 kcal/mole est généralement retenue ([8]). On notera que les valeurs obtenues en corrosion sous tension — comprises entre 3 et 5 kcal/mole [([2]), ([9]), ([10])] sont donc très proches de cette valeur. Elles sont, de toutes façons, bien plus faibles que les énergies d'activation apparentes associées aux processus d'oxydo-réduction mis en jeu dans les réactions électrochimiques;

— le second processus, associé à la valeur élevée de l'énergie d'activation apparente, ne se manifeste que dans le domaine des températures inférieures à 37°C. Il est intéressant de remarquer l'identité de cette valeur de température et de celle observée par Yakel pour la transformation de second ordre (γ quadratique $\rightarrow$ γ cubique) ([11]) de l'hydrure TiH_2 dont la présence est souvent invoquée dans les processus de corrosion sous tension.

Le rôle de l'hydrure — qu'il s'agisse d'un film ou d'une précipitation orientée — résulte probablement d'un degré de cohérence vis-à-vis de la matrice plus mauvais dans le cas de la variété quadratique. Des expériences complémentaires doivent nous permettre de vérifier la validité de cette hypothèse.

(*) Séance du 3 mai 1976.

([1]) B. F. Brown, *Mat. Res. Stand.*, 6, n° 3, 1966, p. 129.
([2]) J. A. Feeney et M. J. Blackburn, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, Éd. J. C. Scully, 1971, p. 355, Brussels, N.A.T.O.Scientific Affairs Division.
([3]) R. J. H. Wanhill, *Brit. Corr. J.*, 10, n° 2, 1975, p. 69.
([4]) J. Brettle, *Met. and Mat.*, 6, n° 10, 1972, p. 442.
([5]) B. F. Brown et C. D. Beachem, *Corr. Sc.*, 5, n° 11, 1965, p. 745.
([6]) *Annual Book of A.S.T.M. Standards*, Part 31, E 399-70 T, 1971, p. 919.
([7]) *Annual Book of A.S.T.M. Standards*, Part 23, D 1141-52, 1971, p. 180.
([8]) S. Glasstone, K. J. Laidler, et H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1941.
([9]) J. D. Boyd, P. J. Moreland, W. K. Boyd, R. A. Wood, D. N. Williams et R. I. Jaffee, N.A.S.A. C. R. 1846, octobre 1971.
([10]) T. R. Beck, ([2]), p. 64.
([11]) H. L. Yakel Jr., *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 46.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S., n° 263,
École Nationale Supérieure de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le transport chimique en phase vapeur de diborure de titane par l'iode en tube de silice.* Note (*) de Mme **Roselyne Feurer**, MM. **Claude Bernard** et **Georges Constant**, présentée par M. Georges Champetier.

Le transport chimique en phase vapeur du diborure de titane par l'iode dans des ampoules de silice permet d'obtenir des monocristaux de ce composé; il a été étudié en fonction de la quantité d'iode, des températures et du temps. Le transport simultané de titane et de bore peut conduire au même résultat mais il est limité par des réactions parasites avec la silice.

Compte tenu de l'intérêt que suscitent les diborures réfractaires, de nombreuses méthodes ont été mises en œuvre pour obtenir des monocristaux de ces composés afin de mieux étudier leurs propriétés. Étant donné leur affinité à haute température envers de nombreux éléments tels que le carbone, l'azote ou l'oxygène, il est important d'adopter des méthodes permettant d'éviter l'introduction fortuite d'impuretés : c'est ce qui explique le choix du dépôt chimique en phase vapeur dans un tube scellé. Cette technique présente également l'avantage d'être applicable à des températures très inférieures à celles de la fusion des composés. Si de nombreux travaux ont été effectués sur le dépôt chimique en phase vapeur de TiB_2 par réduction de chlorures de titane et de bore [(1) à (4)], seul J. Nickl (5) mentionne un transport de ce diborure par les halogènes.

Nous exposerons ici quelques résultats expérimentaux concernant le transport de TiB_2 par l'iode, puis les phénomènes d'attaque du tube de silice observés dans le cas de transport simultané de titane et de bore.

Les produits de départ, 300 mg de TiB_2 ou Ti et B et une quantité d'iode variable sont placés dans un tube en silice. On effectue un dégazage prolongé sous vide secondaire en prenant soin de refroidir le fond du tube pour éviter la sublimation d'iode. L'ampoule scellée (diamètre intérieur 8 mm, longueur environ 100 mm) est placée dans un four tubulaire horizontal présentant un gradient de température.

TRANSPORT DE TiB_2. — Nous avons essayé de déterminer l'influence de divers paramètres expérimentaux sur le transport chimique en phase vapeur de différents échantillons de diborure de titane.

a. Le temps. — Le transport s'avère extrêmement lent; une durée de trois semaines à un mois est nécessaire pour observer un transport d'environ 50 % de la masse initiale de diborure dans les meilleures conditions.

b. La quantité d'iode. — Un grand nombre d'essais nous a permis de constater que la quantité de produit transporté augmente lorsque la masse d'iode dans l'ampoule passe de 5 à 100 mg quelles que soient les conditions de températures et de temps fixées; toutefois au-dessus de 80 mg la taille des cristaux diminue, les germes se multipliant.

c. Les températures. — Au-dessous de 1 000°C le transport s'effectue du point froid vers le point chaud ($T_2 < T_1$). Une température minimale de 700°C (T_2) est nécessaire

pour qu'un transport ait lieu. Elles est imposée par l'attaque du diborure par l'iode. Le gradient de température varie suivant les essais de 50 à 100° : son influence n'a pas encore été étudiée en détail.

L'étude thermodynamique du transport chimique du diborure de titane s'effectue en deux temps :

— dans un premier temps, la minimisation de l'énergie libre du système initial $\langle TiB_2 \rangle/(I_2)/\langle SiO_2 \rangle$ pris à la température de la source, est réalisée par traitement automatique ([6]). Elle conduit au nombre de moles de chaque espèce condensée ainsi qu'aux pressions partielles des espèces gazeuses présentes à l'équilibre;

— dans un deuxième temps, cette phase gazeuse est portée séparément, en présence de silice, à la température du puits. La minimisation de l'énergie libre de ce nouveau système conduit à un nouvel équilibre. Si le diborure de titane y figure, c'est que son transport est thermodynamiquement envisageable dans les conditions expérimentales choisies. Le nombre de moles de diborure obtenues concrétise le gradient de pression en iodures de bore et de titane qui existe entre le point chaud et le point froid. Il donne donc une idée de l'importance du transport.

Les quantités de $\langle TiB_2 \rangle$ trouvées pour différentes conditions expérimentales sont présentées sur le tableau; elles permettent de recouper les conclusions déduites de l'expérience :

a. Le nombre de moles de $\langle TiB_2 \rangle$ résultant du deuxième calcul est toujours petit par rapport à la quantité initiale de diborure, ce qui laisse présumer d'un temps de transport élevé.

b. Le transport augmente avec la quantité d'iode initiale (calculs n°s 1, 2 et 3).

c. Le transport s'effectue du point froid vers le point chaud et il doit augmenter en même temps que la gamme de températures utilisée (calculs n°s 3 et 4).

(Notons que dans tous les cas, un excès de bore solide apparaît à la source.)

TABLEAU

Paramètres expérimentaux et nombre de moles de $\langle TiB_2 \rangle$ *présentes dans la deuxième phase du calcul : nombre de moles initial de* $\langle TiB_2 \rangle = 3,6.10^{-3}$

N° calcul	P totale (atm)	T source T_2 (°C)	t puits T_1 (°C)	Nombre de moles de (I_2) initial	Nombre de moles $\langle TiB_2 \rangle$
1.	1,5	827	927	$7,88.10^{-5}$	$1,43.10^{-7}$
2.	7	827	927	$3,9.10^{-4}$	$4,73.10^{-7}$
3.	4,27	827	927	$2,36.10^{-4}$	$2,87.10^{-7}$
4.	4,27	1 027	1 127	$2,36.10^{-4}$	$8,00.10^{-7}$

Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes hexagonales ou de bâtonnets à section hexagonale d'aspect métallique. Leurs dimensions varient de 0,1 à 1 mm suivant les conditions expérimentales. L'observation microscopique met en évidence l'existence

fréquente de défauts de cristallisation et de croissances accolées probablement dus à des fluctuations de la température qui n'est maintenue constante qu'à 10° près. Les produits de transport ont pu être identifiés par radiocristallographie sur poudre et clichés de précession sur monocristaux. Le groupe d'espace est $P_{6/mmm}$ et les paramètres de la maille hexagonale sont en accord avec ceux rapportés précédemment ([7]).

L'analyse chimique ([8]) des cristaux montre que la pureté du diborure de titane obtenu est supérieure à 99,6 % en poids si l'on part de TiB_2 à 95 % environ. Lorsque le produit de départ contient 12 % d'impuretés (C + O + N) le transport en phase vapeur s'accompagne d'une purification, cependant l'analyse des cristaux ne dénote que 96 % en poids de diborure de titane. Le rapport atomique B/Ti des cristaux est toujours compris entre 1,89 et 2,08 : l'erreur expérimentale ne permet pas d'affirmer qu'il subit des variations.

TRANSPORT DE MÉLANGES DE TITANE ET BORE. — Parallèlement au transport chimique en phase vapeur du diborure de titane, nous avons étudié le transport de mélanges de titane et de bore dans les conditions suivantes : masse totale de produit initial $\sim$ 300 mg, masse d'iode 70 mg, température de la source $T_2 = 850°C$, température du puits $T_1 = 950°C$, et nous avons essayé de suivre l'influence du rapport atomique des deux éléments (B/Ti) dans le mélange initial sur les produits obtenus. Les observations faites sont les suivantes :

$B/Ti < 2,14$: attaque de la silice et formation de monocristaux de Ti_2O_3 et Ti_5Si_3;

$2,14 < B/Ti < 3,5$: formation de petits cristaux de TiB_2 ($\sim$ 0,3 mm) avec un rendement de 10 %;

$3,5 < B/Ti < 5$: formation d'une mince pellicule de TiB_2 avec un rendement inférieur à 3 % et faible attaque de la silice;

$B/Ti > 5$: absence de transport et attaque importante de la silice (produits non identifiés).

Nous n'avons jamais observé la formation d'autres borures que le diborure de titane.

On voit que le transport est limité à un certain domaine de composition du mélange initial. La minimisation de l'enthalpie libre ([6]) du système complexe titane, bore, iode, silice permet de situer la limite théorique (B/Ti = 1,94) au-dessous de laquelle l'attaque de la silice se produit, et de prévoir la formation d'oxyde et de siliciure de titane. Conformément à ce qui a été observé par Schäfer ([9]) dans le cas des chlorures, l'attaque de la silice se fait par l'intermédiaire des iodures de titane à 900°C. Le léger écart entre les limites d'attaque de la silice par le titane déterminées par le calcul (B/Ti = 1,94) et par l'expérience (B/Ti $\sim$ 2,14) peut s'expliquer par le recouvrement des grains du produit de départ par du titane dû à une décomposition d'iodure qui diminue localement le rapport atomique bore/titane de la phase solide. Nous n'avons pas encore pu expliquer la limitation par excès de bore dans le mélange. Du strict point de vue thermodynamique, comme l'apparition de $\langle B \rangle$ a déjà été constatée à la source pour la stœchiométrie (rapport B/Ti = 2), la variance du système est de trois. Quand la pression, la température et le nombre initial de moles d'iode sont fixés, la composition de la phase gazeuse est définie et ne dépend pas de l'augmentation du rapport B/Ti.

(*) Séance du 3 mai 1976.

([1]) P. PESHEV, *Izv. Inst. Neorg. Khim.*, Bulg. Akad. Nauk., 4, 1966, p. 53.
([2]) J. TAKAHASHI et H. KAMIYA, *J. Cryst. Growth.*, 26, (2), 1974, p. 203.
([3]) M. I. AIVAZOV et I. A. DOMASHNEV, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Neorg. Mater., 7, (10), 1971, p. 1735.
([4]) M. I. AIVAZOV et I. A. DOMASHNEV, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Neorg. Mater., 7, (10), 1971, p. 1739.
([5]) J. NICKL, N. DUCK et J. PIERITZ, *Angew. Chem.*, 78, (17), 1966, p. 822.
([6]) C. BERNARD, Y. DENIEL, A. JACQUOT, P. VAY et M. DUCARROIR, *J. Less-Com. Met.*, 40, 1975, p. 165.
([7]) R. KIESSLING, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 209.
([8]) Les analyses chimiques ont été effectuées par le Service central de Microanalyse du C.N.R.S.
([9]) H. SCHÄFER et K. D. DOHMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 299, 1959, p. 197.

C. B. :
Centre d'Information
de Thermodynamique chimique minérale,
E.N.S.E.E.G.,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin-d'Hères;*

R. F. et G. C. :
Laboratoire de Chimie minérale et Cristallochimie,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 263,
E.N.S.C.T.,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres de phases dans les systèmes métal-vanadium-oxygène. Influence de la température sur les équilibres de phases dans le système* $MnO\text{-}V_2O_3\text{-}VO_2$. Note (*) de M. **Bernard Cros**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude thermodynamique du système $MnO\text{-}V_2O_3\text{-}VO_2$ montre que la stabilité des phases de types V_nO_{2n-1} augmente avec la température, alors que celle des phases de type spinelle diminue au-dessus de 900°C. Le composé défini nouveau MnV_3O_7 se décompose vers 960°C.

L'étude des systèmes $V_2O_3\text{-}VO_2\text{-}MO$ dans des conditions isothermes en fonction de la pression d'oxygène [(1), (2), (3)] a montré son influence sur la stabilité des phases et des composés définis en équilibre. Afin de compléter la connaissance des conditions thermodynamiques d'existence des phases apparaissant dans les ternaires M-V-O, nous effectuons l'étude de ces systèmes en fonction de la température. Nous reportons ici les résultats obtenus avec le système $MnO\text{-}V_2O_3\text{-}VO_2$. Les techniques expérimentales (en particulier les traitements thermiques sous atmosphère contrôlée) sont analogues à celles qui ont été décrites antérieurement [(1), (2), (4)].

Tableau

Phase		Valeur limite de x	
Type	Formule	900°C	1 000°C
V_2O_3	$Mn_x V_{2-x}O_3$	0,11	0,14
V_3O_5	$Mn_x V_{3-x}O_5$	0,14	0,19
V_4O_7	$Mn_x V_{4-x}O_7$	0	0,09
Spinelle	Lacunaire	0,55	0,45
Spinelle	$Mn_{1+x} V_{2-x}O_4$	1	1

Le diagramme des phases en équilibre à 900°C est donné sur la figure. La plupart des phases obtenues sont celles qui ont été observées à 1 000°C (3). Les domaines du diagramme ternaire sont cependant modifiés; on note en effet une nette évolution de l'étendue des solutions solides et l'apparition d'un composé défini nouveau sur le pseudo-binaire $MnO\text{-}VO_2$, MnV_3O_7.

1. Les phases de type spinelle. — Le domaine monophasé ternaire de solution solide de type spinelle lacunaire possède sensiblement la même étendue qu'à 1 000°C. Il est également limité par la solution solide binaire $Mn_{1+x} V_{2-x} O_4$ continue jusqu'à la composition Mn_2VO_4.

Sur le pseudo-binaire $MnV_2O_4\text{-}MnV_3O_7$, la solution solide de type spinelle lacunaire est nettement plus étendue (aucune phase équivalente n'a été observée dans les autres systèmes $MO\text{-}V_2O_3\text{-}VO_2$ étudiés). Cette phase de formule $Mn_{1-3/7x}V^{III}_{2-2x}V^{IV}_{12/7x}\square_{5/7x}O_4$ est stable jusqu'à la valeur 0,55 de x, soit la composition $Mn_{0,77}V^{III}_{0,90}V^{IV}_{0,94}\square_{0,39}O_4$.

La composition de cette solution solide qui limite le domaine spinelle ternaire est très légèrement plus riche en vanadium (III) qu'à 1 000°C.

2. Les phases de types V_nO_{2n-1}. — Les plages de composition de ces solutions solides sont plus restreintes qu'à 1 000°C. Les phases de types V_2O_3 et V_3O_5 de formules $Mn_x V^{III}_{2-2x}V^{IV}_xO_3$ et $Mn_x V^{III}_{2-2x} V^{IV}_{1+x}O_5$ ont pour limites, respectivement, $x = 0,11$ et $x = 0,14$ soit les solutions solides $Mn_{0,11}V^{III}_{1,78}V^{IV}_{0,11}O_3$ et $Mn_{0,14}V^{III}_{1,72}V^{IV}_{1,14}O_5$. Aucune phase non stœchiométrique de type V_4O_7 n'a été décelée.

3. Le composé défini $MnV^{IV}_3O_7$. — Bien qu'à 1 000°C des solutions solides apparaissent sur le pseudo-binaire MnV_2O_4-composition « MnV_3O_7 », ce composé n'est pas stable

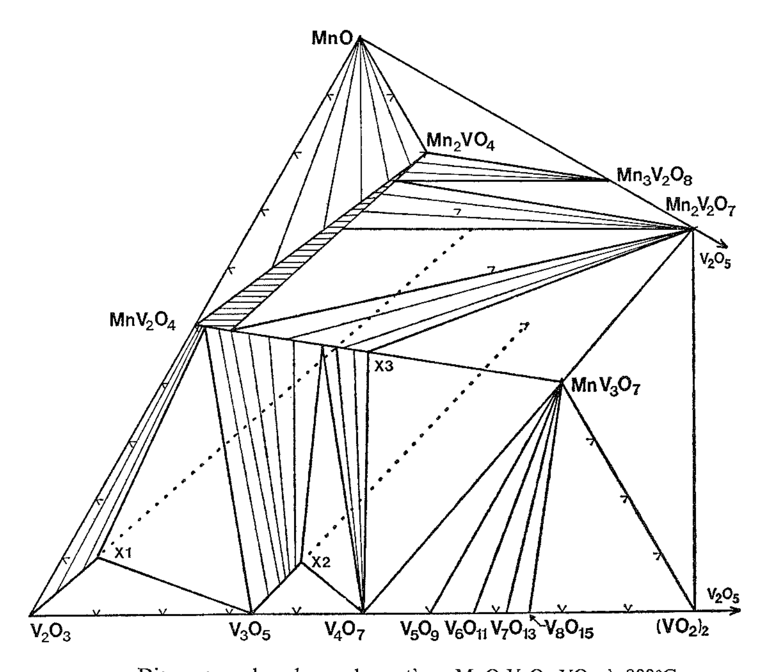


Diagramme des phases du système MnO-V_2O_3-VO_2 à 900°C.

Les limites de domaines sont en traits gras; les traits plus fins représentent les conodes dans les domaines biphasés. La région hachurée figure le domaine monophasé de solution solide ternaire de type spinelle lacunaire. X1, X2, X3 sont les compositions limites des phases pseudo-binaires de types V_2O_3, V_3O_5 et spinelle lacunaire respectivement.

à cette température. Il se décompose à 960°C environ. A 900°C, il est en équilibre, d'une part avec la solution solide spinelle limite (composition X 3) puis $Mn_2V_2O_7$, d'autre part avec les oxydes V_nO_{2n-1} ($n > 3$) successifs puis VO_2.

Conclusion. — Le tableau rassemble les valeurs limites de x obtenues à 900 et 1 000°C pour les phases pseudo-binaires.

La stabilité de la phase spinelle qui apparaît sur le pseudo-binaire MnV_2O_4-MnV_3O_7, comme celle du composé MnV_3O_7, diminue lorsque la température augmente. On note au contraire une augmentation de la stabilité des solutions solides de types V_nO_{2n-1} qui se traduit par un élargissement du domaine de composition de ces phases.

Cette étude montre que dans les systèmes MO-V_2O_3-VO_2, la variation de la température modifie les domaines des phases non stœchiométriques et peut faire apparaître des composés

définis nouveaux, de la même façon que dans des conditions isothermes la stabilité des phases dépend de la pression d'oxygène.

La définition des conditions thermodynamiques d'existence des phases et des composés définis dans les systèmes M-V-O est celle des domaines de température et des domaines de pression d'oxygène de stabilité de ces oxydes mixtes.

(*) Séance du 3 mai 1976.

(1) B. Cros et G. Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1085.
(2) B. Cros et G. Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2004.
(3) B. Cros et G. Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 382.
(4) B. Cros, *Thèse*, Montpellier, 1976.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos d'un procédé de préparation d'α cétols à partir de diazométhylcétones* (1). Note (*) de MM. **Bruno Kokel** (2), **Alain Lefebvre** (2) et **Charles Lespagnol**, présentée par M. Jean Roche.

Les auteurs décrivent une méthode simple et rapide de préparation des α cétols par action de l'acide trifluoroacétique avec les diazométhylcétones. Ce procédé est généralisable.

Au cours de recherches orientées vers des composés susceptibles de présenter des activités virulicides ou antinéoplasiques, nous avons été amenés à préparer, outre des dérivés α dicarbonylés signalés ailleurs (3), des α cétols de formule générale $R-CO-CH_2OH$.

Normalement, ces α cétols peuvent, entre autres procédés, être obtenus en traitant les diazométhylcétones selon les deux méthodes suivantes :

MÉTHODE I. — *Action de l'acide sulfurique* (4) :

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHN_2 \rightarrow R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH.$$

Cette méthode est drastique et ne peut être appliquée à toutes les diazométhylcétones car il peut être observé une dégradation menant à l'acide R_1-COOH.

MÉTHODE II. — *Obtention d'un ester de cétol* :

— soit directement par action d'un acide organique; le plus souvent l'acide acétique [(5), (9)] :

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHN_2 \xrightarrow{R_2-COOH} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2;$$

— soit par l'intermédiaire d'une α halogénocétone [(10), (11)] :

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHN_2 \xrightarrow{HX} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2X \xrightarrow{R_2-COOH} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2;$$

— *puis hydrolyse* :

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \xrightarrow{H^+ \text{ ou } OH^-} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$$

Cette méthode est plus douce mais elle est longue car elle nécessite l'isolement des composés intermédiaires.

En ce qui nous concerne, l'application de la méthode I nous a fourni l'acide théophylline-7 yl acétique résultant de la dégradation de la diazométhylcétone. Nous avons donc utilisé la méthode II et obtenu les α cétols. Cependant, nous avons pensé que le remplacement de l'acide acétique par un acide également organique mais plus fort, en l'occurrence l'acide trifluoroacétique, pourrait nous conduire directement aux α cétols; ceci s'est vérifié.

Nous avons opéré de la façon suivante :

– introduction de l'acide trifluoroacétique dans une solution chloroformique de diazométhylcétone;

– puis, après cessation d'effervescence, élimination du solvant et de l'excès d'acide;

– enfin, chauffage à ébullition du résidu huileux avec un alcool pendant quelques minutes.

Ce procédé opératoire a été généralisé à la préparation de quelques α cétols qui sont décrits dans le tableau ci-joint. L'usage de l'acide trifluoroacétique présente des avantages notables sur les méthodes précédentes qui prennent plusieurs heures par l'intermédiaire des esters.

– L'action de l'acide trifluoroacétique ne demande que quelques minutes.

– Les solutions de cétols sont beaucoup plus pures en raison de l'absence dans le milieu réactionnel de sels minéraux ou d'eau.

– L'élimination des réactifs en excès est facile en raison de la volatilité de l'acide trifluoroacétique et de ses esters avec les alcools « légers ».

Les étapes de cette réaction doivent être les suivantes car certains esters trifluoroacétiques – bien que très instables – ont pu être caractérisés en spectroscopie infrarouge, voire isolés.

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHN_2 \xrightarrow{CF_3-COOH} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_3 \xrightarrow{R_2-OH} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$$

Le mode opératoire général est le suivant :

0,0015 mole d'acide trifluoroacétique (environ 1 cm^3) est ajouté goutte à goutte à la diazométhylcétone (0,001 mole) en suspension dans un peu de chloroforme (2 à 3 cm^3). Le mélange est maintenu à température ambiante jusqu'à cessation de l'effervescence (5 à 10 mn), puis chauffé très légèrement pendant 2 à 3 mn. Le chloroforme est, alors, éliminé par évaporation. Le résidu est redissous dans 2 cm^3 de chloroforme qui est, également, éliminé par évaporation. Cette dernière opération est répétée deux ou trois fois. L'ester trifluoroacétique du cétol peut, alors, être caractérisé, voire isolé.

10 cm^3 d'alcool absolu (éthanol, isopropanol) sont ajoutés au résidu laissé par l'évaporation du chloroforme. Le mélange est chauffé à reflux pendant un temps variant de 4, 5 à 15 mn environ. Le cétol précipite soit au cours du chauffage, soit par refroidissement. Les rendements sont de l'ordre de 80 à 85 %.

	R_1	R_2	X	F (°C)
Xanthine derivative (R_1 at N-7, R_2 at C-8)	$-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2OH$	H	O	159
	$-CH_2-C(=O)-CH_2OH$	CH_3	O	201
	$-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2OH$	CH_3	O	187
	$-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2OH$	H	S	163 (dec.)
Benzoxazolinone derivative (R_1 at N)	$-CH_2-C(=O)-CH_2OH$	–	–	131
	$-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2OH$	–	–	66
	$-CH_2-C(=O)-CH_2-O-C(=O)-CF_3$	–	–	180 (dec.)

(*) Séance du 3 mai 1976.

(1) Ces recherches sont effectuées dans le cadre du contrat I.N.S.E.R.M. n° 72.5.112 (9).

(2) Chercheurs I.N.S.E.R.M.

(3) B. Kokel, A. Lefebvre et C. Lespagnol, *Communication aux rencontres de Chimie thérapeutique de Lille* septembre 1974 (résumé p. 34).

(4) B. Eistert, *Ang. Ch.*, 54, 1941, p. 130.

(5) W. Bradley et G. Schwarzenback, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2904.

(6) K. Miescher et H. Kagt, *Helv. Chim. Acta*, 24, 1941, p. 1471.

(7) K. Gatzi et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 186.

(8) M. Steiger et T. Reighstein, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1164.

(9) K. Winterfeld et H. Von Cosel, *Arch. Pharm.*, 278, 1940, p. 70.

(10) M. L. Wolfrom, D. I. Weisblat et S. W. Waisbrot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 632.

(11) W. Bradley et G. Schwarzenback, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2904.

Groupe U-62 de l'I.N.S.E.R.M.,
U.E.R. de Pharmacie,
rue du Professeur-Laguesse,
59045 *Lille Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'esters amino-3 fluoro-2 propioniques et de l'ester fluoro-2 acrylique.* Note (*) de M. **Elias Elkik**, Mlles **Rachel Dahan** et **Andrée Parlier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de 2 moles de diméthylamine sur 1 mole d'ester $X-CH_2-CHF-COOR$ (X = Cl, Br), dans l'éther/benzène à température ordinaire, conduit à la formation d'ester amino-3 fluoro-2 propionique. L'emploi d'une mole d'amine pour une d'ester, dans les mêmes conditions, fournit l'ester fluoro-2 acrylique.

Au cours d'une étude sur la fluoro-alkylation de dérivés β-dicarbonylés ([1]), nous avons eu besoin de préparer des esters α-fluoro β-diméthylamino-propioniques **3**. Une voie d'accès possible était la substitution, par un groupement diméthylamino, de l'halogène X dans les esters **1**, dont nous avons déjà décrit la préparation ([1]). Ce qu'on peut écrire schématiquement, pour les exemples étudiés :

$$\text{(A)}\qquad \underset{\mathbf{1}}{X-CH_2-CHF-COOR}+\underset{\mathbf{2}}{HNMe_2}$$

$$\rightarrow \underset{\mathbf{3}}{Me_2N-CH_2-CHF-COOR}+\underset{\mathbf{4}}{Me_2NH_2^+, X^-}$$

avec pour

$$\mathbf{1}a: X = Cl,\quad R = Me;\qquad \mathbf{1}c: X = Br,\quad R = Me;$$

$$\mathbf{1}b: X = Cl,\quad R = Et;\qquad \mathbf{1}d: X = Br,\quad R = Et.$$

Des réactions de même type avaient été abondamment étudiées avec des esters (ou cétones) analogues α, β-dibromés, ou dichlorés (2). Certains résultats observés dans ces derniers cas, et conduisant à des dérivés non halogénés, nous paraissaient peu probables dans les exemples fluorés tels que **1**. Parmi les réactions possibles de la diméthylamine sur les esters **1**, dans les conditions expérimentales adoptées, on pouvait s'attendre aux réactions suivantes :

1. Réaction de substitution, conduisant directement à l'ester aminé **3**, réaction A.

2. Réaction d'élimination-addition (B) conduisant, dans une première étape, à l'ester fluoro acrylique **5** qui peut fixer une molécule de diméthylamine (Michaël) pour fournir l'ester **3** :

$$\text{(B)}\qquad \mathbf{1}+\mathbf{2} \underset{-HX}{\longrightarrow} \underset{\mathbf{5}}{CH_2=CF-COOR}+\mathbf{4} \overset{+\mathbf{2}}{\longrightarrow} \mathbf{3}+\mathbf{4}.$$

3. Enfin, et indépendamment des réactions précédentes, **1** pouvait réagir par sa fonction ester, conduisant, dans une première étape, à l'amide **6**, réaction (C) :

$$\text{(C)}\qquad \underset{\mathbf{1}}{X-CH_2-CHF-COOR}+HNMe_2 \rightarrow \underset{\mathbf{6}}{X-CH_2-CHF-CONMe_2}.$$

Nous avons effectué ces réactions, à la température ordinaire, dans l'éther, ou l'éther/benzène, en utilisant soit 2 moles de diméthylamine pour une mole d'ester, soit une mole de chacun des réactifs.

A. Préparation des esters β-amino α-fluorés **3**. — Une solution benzénique de 2 moles de diméthylamine est ajoutée à une solution éthérée d'ester **1**, sous agitation. Il se forme assez rapidement un précipité de sel d'amine **4**. Après 2 jours, on élimine le précipité **4** par filtration, et le solvant par évaporation sous vide. Le résidu est ensuite distillé. On sépare ainsi deux fractions, dont l'une correspond à un ester α-fluoro β-aminé **3** et l'autre à un amide α-fluoro β-halogéné **6**. Les rendements en **3** et **6** ont été pratiquement les mêmes quelque soit la nature de X et de R dans les esters **1** mis en œuvre. Ils sont de l'ordre de 70-72 % en ester **3** et de 25 % en amide **6**. Le rapport ester **3**/amide **6** est sensiblement constant.

Ester **3** *a* : $Me_2N-CH_2-CHF-COOMe$, $É_{25}$ 75-78°.

Ester **3** *b* : $Me_2N-CH_2-CHF-COOEt$, $É_{15}$ 71-75°.

Amide **6** *a* : $Cl-CH_2-CHF-CO-NMe_2$, $É_{25}$ 120°.

Amide **6** *b* : $Br-CH_2-CHF-CO-NMe_2$, $É_{15}$ 110-115°.

Les esters **3** ont été identifiés par leurs spectres de Masse et de RMN, H et F. En RMN, H, on trouve (3) pour :

3 *a* (CCl_4) : δ_{Me_2N} : 2,3; δ_{H_α} : 4,95; δ_{H_β} : 2,75; $J_{H_\alpha-F}$: 49; $J_{H_\beta-F}$: 25,5; $J_{H_\alpha-H_\beta}$: 4,5.

3 *b* (CD_3COCD_3) : δ_{Me_2N} : 2,3; δ_{H_α} : 5,1; δ_{H_β} : 2,8; $J_{H_\alpha-F}$: 49; $J_{H_\beta-F}$: 26; $J_{H_\alpha-H_\beta}$: 4,5.

Et en RMN, F, (4) pour :

3 *a* (CD_3COCD_3) : φ : 198; $J_{H_\alpha-F}$: 49; $J_{H_\beta-F}$: 25,5.

3 *b* (CD_3COCD_3) : φ : 191,5; $J_{H_\alpha-F}$: 48; $J_{H_\beta-F}$: 25.

Quant aux amides **6** *a* et **6** *b*, ils ont été identifiés par leur spectre infrarouge (ν_{CO} : 1 665 cm^{-1}), leur spectre de Masse, l'analyse de **6** *a* et leurs spectres de RMN. Ces amides présentent en RMN, F le même spectre (4), (CCl_4) : φ : 186; $J_{H_\alpha-F}$: 48; $J_{H_\beta-F}$: 24. On observe, de plus, un couplage de valeur $J \simeq 1,5$, que nous avons attribué à un couplage à longue distance entre F et les protons des méthyles fixés à l'azote. Nous avons vérifié que ce même couplage $^5J_{H-F}$ est observé avec l'amide **7** : $CH_3-CHF-CONMe_2$, que nous avons préparé par la même réaction que ci-dessus à partir de l'ester α-fluoro propionique.

En RMN H, les deux protons en gem de Cl (ou Br), dans les amides **6**, ne sont pas équivalents et la détermination précise des différentes constantes soulève encore quelques difficultés.

B. Préparation de l'ester α-fluoro acrylique 5. — La réaction de la diméthylamine sur les esters de méthyle **1** *a* et **1** *c* a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celles indiquées en A. La seule différence a été l'emploi d'une mole d'amine pour une mole d'ester (5). Dans les produits de cette réaction, nous n'avons trouvé aucune trace d'amino-ester **3**. Les produits isolés ont été uniquement l'α-fluoro acrylate de méthyle **5** et l'amide β-chloré **6** *a* (ou bromé **6** *b*). Les rendements, rapportés à la quantité d'amine utilisée, ont été sensiblement les mêmes que ceux observés dans la réaction précédente A. Pour l'ester fluoro acrylique **5** ($CH_2=CF-COOMe$, Eb : 95°) le rendement est de l'ordre de 70-75 % et pour les amides **6**, il est de l'ordre de 20-25 % dans le cas de l'amide chloré et de 15 à 20 % dans le cas du bromé **6** *b*.

L'ester **5** a été identifié par ses spectres de Masse et de RMN.

$$\begin{matrix} H_1 & & & & F \\ & \rangle C = C\langle & & & \\ H_2 & & & & COOMe \end{matrix} \quad \mathbf{5}$$

En RMN, H, on trouve (3), (CCl_4) : δ_{CH_3} : 3,8; δ_{H_1} : 5,20; δ_{H_2} : 5,59; J_{H_1-F} : 12,8; J_{H_2-F} : 42,2; $J_{H_1-H_2}$: 3. Et en fluor (4), (C_6H_6) : φ : 114; J_{H_1-F} : 13,5; J_{H_2-F} : 42,5.

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

1° La formation de l'ester β-aminé **3** n'a pas lieu par substitution directe (réaction A), mais par l'intermédiaire de l'ester fluoro acrylique **5** (réaction B).

2° L'addition de l'amine sur l'ester **5** (Michaël) se fait avec un rendement quantitatif. Mais, qualitativement, on peut estimer que cette addition se fait à une vitesse nettement inférieure à celle de la déshydrohalogénation, puisqu'on ne trouve pas d'ester aminé **3** lorsqu'on opère avec un défaut d'amine.

3° Ces réactions constituent une voie d'accès commode aux esters **3** et **5**.

Si le mécanisme de formation des amino-esters **3** semble ainsi établi, quelques points restent encore à éclaircir, et, en particulier, l'absence d'amide α-fluoro-acrylique et celle d'un amide α-fluoro β-aminé. Pour cela, nous nous proposons d'étudier la réaction des esters **1** en présence d'un excès d'amine.

(*) Séance du 24 avril 1976.

(1) E. Elkik, A. Parlier et R. Dahan, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 337.

(2) N. H. Cromwell, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 83.

(3) Les δ sont exprimés en parties par million par rapport au TMS, et les J, en Hertz.

(4) φ en parties par million par rapport à $CFCl_3$, et J, en Hertz.

(5) En fait, dans quelques réactions, nous avons utilisé des quantités d'amine plus faibles : 0,7 moles pour 1 mole d'ester. Dans ce cas, le rendement a été calculé par rapport à l'amine.

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.,
24, rue Lhomond,
75231 *Paris Cedex* 05.

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-DEUXIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 282

MAI-JUIN 1976

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

SCIENCES CHIMIQUES
CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Chimie des solides

Chimie organique

Catalyse organique

Chimie biologique

Chimie végétale

II. — AUTEURS

Imprimerie GAUTHIER-VILLARS
70, rue de Saint-Mandé
93100 Montreuil
192778-76

Imprimé en France